


3 3433 06906867 8

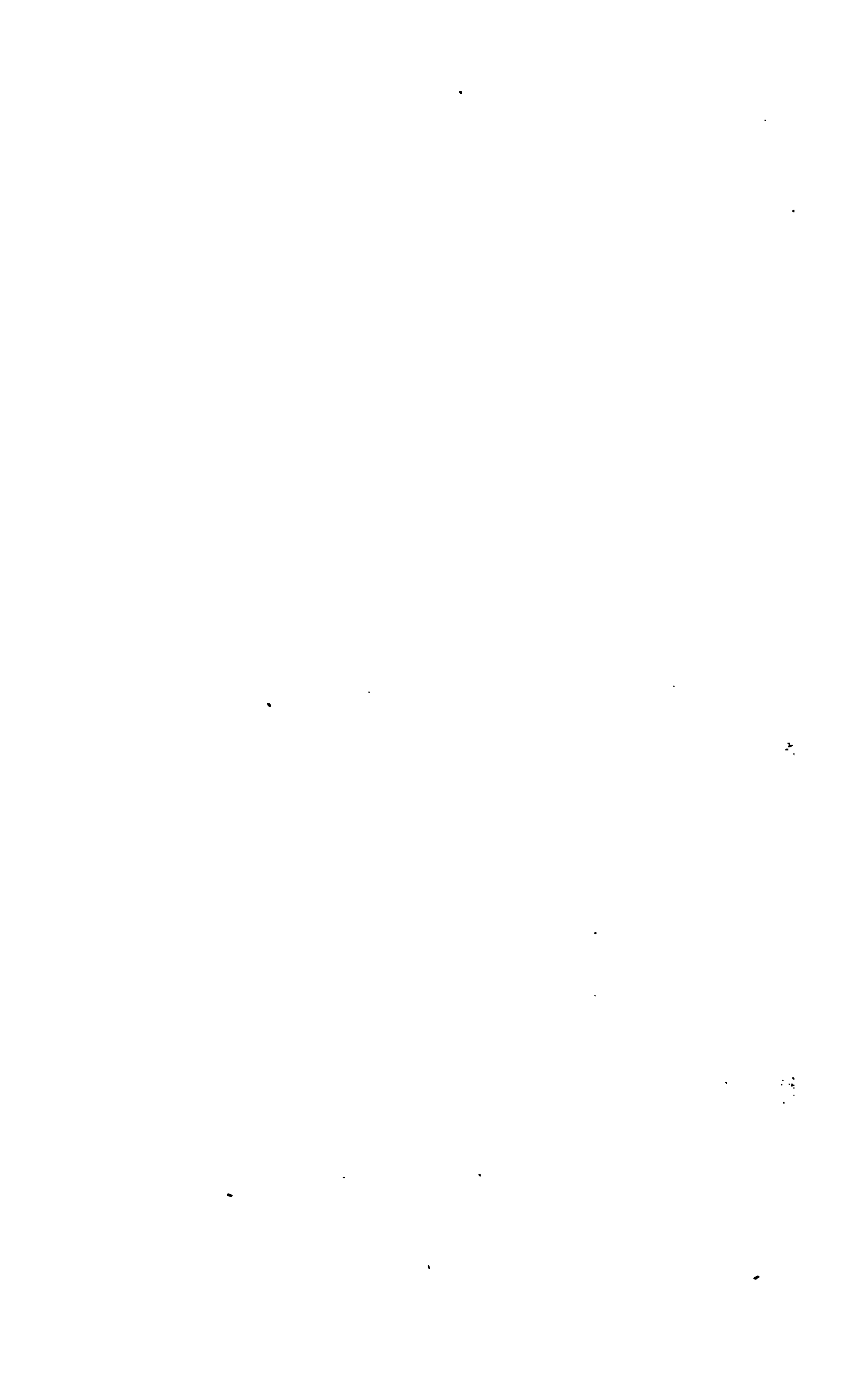



Journal









JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1843.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1843.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND
A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

DREISSIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG
DER HERREN
BÖTTGER, FICINUS, GRÄGER, HERMANN, v. KOBELL, LIEBIG, SCHÖNBEIN, STEIN, SCHWEIZER, VOGEL sen. und jun. WÄCHTER, WÖHLER.

LEIPZIG 1843.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber die chemische Classification der organischen Substanzen.

Von

CHARLES GERHARDT.

(*Revue scientifique et industr. Mars 1843. p. 592.*)

(Fortsetzung der im XXVIII. Bd. abgebrochenen Abhandlung.)

IX.

Die für die organischen Körper angenommenen Aequivalente sind um die Hälfte zu gross angenommen, in Vergleich mit den Aequivalenten der mineralischen Körper.

Als ich in der vorigen Abhandlung (II.) eine grosse Anzahl von organischen Reactionen analysirte, wurde ich darauf geleitet, zu beweisen, dass allemal, wenn Kohlensäure, Wasser oder Ammoniak sich entwickeln oder sich bei einer Metamorphose fixiren, diese Körper in folgenden Verhältnissen vorkommen:

$$\left.\begin{array}{lll} C_4\,O_4 & \text{wiegend} & 550 \\ H_4\,O_2 & — & 225 \\ N_2\,H_6 & — & 212{,}5 \end{array}\right\} \text{od. gleiche Vol.}$$

Man sieht, dass das Ammoniak allein unter diesen drei Zahlen durch sein Aeq. dargestellt wird, während die das Wasser und die Kohlensäure betreffenden das Doppelte des Aeq. dieser beiden Körper ausdrücken, welches die Chemiker schon lange für die mineralischen Körper annehmen.

Diese Thatsache erklärt, warum in allen unseren gehörig durch Versuche controlirten Formeln der Kohlenstoff durch 4 theilbar ist. Sie giebt gleichfalls Rechenschaft von der geraden Anzahl von Aequivalenten des Wasserstoffes und Sauerstoffes, die in den Formeln der nicht stickstoffhaltigen Substanzen enthalten sind. Sie hat mich zu der Annahme geleitet, dass $C_4\,O_4$ und $H_4\,O_2$ die wirklichen Aeq. der Kohlensäure und des Wassers sind, und dass ferner, wenn das Aeq. des Wasserstoffes als Einheit angenommen wird, die des Kohlenstoffes und des Sauerstoffes das Doppelte der jetzt gebräuchlichen Aequivalente

betragen. Dieser Schluss führte einen andern, für unser wissenschaftliches System sehr wichtigen herbei, nämlich den, dass *Volumina, Atome und Aequivalente Synonyme sind*, so dass man von jetzt an, wenn man vom Wasser spricht, nicht mehr sagen kann, dass es aus gleichen Aequivalenten Wasserstoff und Sauerstoff besteht, sondern dass man es als *zwei* Aequivalente oder Atome oder Volumina Wasserstoff und *ein* Aequivalent oder Atom oder Volumen Sauerstoff enthaltend betrachten muss.

Nach diesen neuen Aequivalenten *werden die Dichtigkeiten der einfachen Gase ihren Aequivalenten proportional.* Nach unseren jetzigen Theorien bietet diese Proportionalität bekanntlich viele Ausnahmen. Sie besteht z. B. für folgende Körper:

Wasserstoff und Stickstoff,
Wasserstoff und Chlor,
Wasserstoff und Brom,
Wasserstoff und Jod,

und folglich auch für folgende:

Stickstoff und Chlor,
Stickstoff und Brom,
Stickstoff und Jod,
Chlor und Brom,
Chlor und Jod,
Brom und Jod.

Dagegen bemerkt man sie aber bei anderen nicht, wie:

Sauerstoff und Stickstoff,
Sauerstoff und Wasserstoff,
Sauerstoff und Chlor,
Sauerstoff und Brom,
Sauerstoff und Jod u. s. w.

Diese Ausnahmen verschwinden durch die Annahme der neuen Aequivalente; denn alsdann hat man z. B.:

$$200 : 12{,}5 = 1{,}105 : 0{,}0685$$

oder

$$100 : 6{,}25 = 1{,}105 : 0{,}0685.$$

Die von mir vorgeschlagenen Veränderungen haben daher den Vortheil, indem sie die chemische Theorie vereinfachen, sie auf die sichersten Grundlagen zu stützen. Sie gestatten auch, mehr Einförmigkeit und Genauigkeit in die Formeln zu bringen, deren Bezeichnung oft willkührlich ist, je nachdem die Symbole Aequivalente oder Atome ausdrücken.

Die günstige Aufnahme, welche diese Ideen bei einigen ausgezeichneten Chemikern gefunden haben, vermochte mich, noch einige Zeilen ihnen zu widmen, um einige Puncte, die in meiner ersten Abhandlung noch nicht genug entwickelt worden sind, besser hervortreten zu lassen.

Wie man auch die von mir darin angegebenen Thatsachen auslegt, so kann man nur zwischen den beiden folgenden Schlüssen wählen; entweder $H_4 O_2$ und $C_4 O_4$ stellen ein einziges Aequivalent dar, oder sie drücken 2 Aeq. davon aus. Nach der ersten Hypothese müsste man daher die Formeln der unorganischen Chemie verdoppeln, um sie mit den Formeln organischer Körper in Uebereinstimmung zu bringen. Nach der andern dagegen müsste man von den meisten der letzteren die Hälfte nehmen. Das will nichts weiter sagen, als dass in der unorganischen Chemie der Vergleichungspunct, auf den sich die Aequivalente beziehen, ein Gewicht von 100 Sauerstoff ist, während bis jetzt in der organischen Chemie der Vergleichungspunct 200 Sauerstoff gewesen ist. Man hat daher dem organischen Sauerstoffe das doppelte Gewicht von dem des unorganischen Sauerstoffes gegeben.

Wir wollen nun untersuchen, wie diese sonderbare Anomalie in die Wissenschaft gebracht worden ist.

Indem man das Wasser als aus gleichen Aequivalenten jedes Elementes bestehend betrachtete, hatte man daraus folgenden Schluss gezogen, dass die entsprechenden Metalloxyde, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben, durch die allgemeine Formel RO ausgedrückt werden müssten. Um das Aeq. der organischen Substanzen zu bestimmen, musste man nothwendiger Weise bei den mit den Säuren gebildeten Salzen anfangen, denn die Aequivalente der neutralen Substanzen sind nur mit Hülfe einiger auf Reactionen basirter Betrachtungen bestimmt worden. So hat z. B. die Kenntniss von dem Aequivalente der Essigsäure gestattet, daraus das des Alkohols u. s. w. abzuleiten. Man hat daher essigsaures Silberoxyd analysirt. Von der Menge des durch Glühen erhaltenen Metalles zog man die in dem Salze angenommene des Silberoxyds ab, und indem man diese Menge als ein Aequivalent betrachtete, berechnete man darnach das der organischen Substanz.

Diese Art zu verfahren wäre streng wissenschaftlich gewesen, wenn nur einbasische Säuren existirten, heut zu Tage kann sie aber nicht mehr ausreichen. Uebrigens enthält sie auch eine Hypothese, da sie die Präexistenz des Wassers in den Säuren und die der Metalloxyde in den Salzen annimmt. Sie gruppirt daher im voraus die Elemente jeder Säure oder jedes organischen Salzes in zwei Theile, die wasserfreie Säure und das Oxyd, d. h. sie ist genöthigt, für jede Säure insbesondere eine neue Hypothese aufzustellen, die Existenz eines unbekannten Körpers zu erfinden. Denn von den hundert und einigen organischen Säuren, die heut zu Tage bekannt sind, giebt es kaum vier oder fünf, die fähig sind, die Elemente des Wassers zu verlieren, so dass sie zu der Binärtheorie passen.

Aber gerade diese Reihe von Hypothesen hat Verwirrung in die organische Chemie gebracht. Wenn man die Atome und Aequivalente als Synonyme betrachtet und man nicht die Elemente der Oxyde in den Formeln der organischen Salze aufzuführen versucht hätte, so würden nicht die letzteren um die Hälfte zu gross sein. In der That wäre, wenn das Wasser und die entsprechenden Oxyde als R_2O und nicht als RO betrachtet würden, der natürlichste Weg gewesen, z. B. bei der Essigsäure, die Hälfte des Salzes, welche ein einziges Aequivalent des Metalles (die Hälfte von R_2) enthielt, als Aequivalent der organischen Substanz zu betrachten:

Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$
essigsaures Silberoxyd	$C_2 (H_3 Ag) O_2$
Chloressigsäure	$C_2 (H Cl_3) O_2$
chloressigs. Silberoxyd	$C_2 (Ag Cl_3) O_2$ *).

Aber statt dessen nahm man immer als Basis eine Menge Metall an, die das Doppelte von der ist, welche in den vorigen Formeln figurirt, so dass sie nothwendig zu gross geworden sind, wie folgende:

Essigsäure	$C_8 H_8 O_4$
essigsaures Silberoxyd	$C_8 (H_6 Ag_2) O_4$
Chloressigsäure	$C_8 (H_2 Cl_6) O_4$
chloressigs. Silberoxyd	$C_8 (Ag_2 Cl_6) O_4$ **).

---

*) C=75.

**) C=37,5. Ich will auch bemerken, dass Ag_2 von den Chemikern durch Ag entsprechend H_2 ausgedrückt wird.

Uebrigens bietet die unorganische Chemie in dieser Hin-
cht zahlreiche Anomalien dar, und während die schwefelsau-
en Salze, die kohlensauren Salze und im Allgemeinen die mit
weibasischen Säuren gebildeten Salze gut bezeichnet werden,
üssten die Formeln der salpetersauren Salze, der Chlorüre,
er Bromüre, der meisten Metalle u. s. w. verdoppelt werden.

Man müsste sie folgendermaassen schreiben:

Wasser	H_2O	
Kaliumoxyd	K_2O	
Kalihydrat	$(KH)O$	die Hälfte des alten Aeq.
Chlorwasserstoffsäure	HCl	
Chlorkalium	KCl	
Schwefelsäure	SH_2O_4	
saures schwefelsaures Kali	$S(HK)O_4$,	die Hälfte des alten Aeq.
neutrales schwefelsaures Kali	SK_2O_4	
Salpetersäure	NHO_3	die Hälfte des alten Aeq.
salpetersaures Kali	NKO_3	

Ich unterwerfe der Prüfung der Chemiker die folgenden
hatsachen, welche, wie mir scheint, bis zur Evidenz den
angel an Uebereinstimmung beweisen, der zwischen den For-
eln organischer Körper und den Formeln unorganischer Kör-
r herrscht.

1) Wenn eine unorganische Substanz, deren Aequivalent
an durch 2 Volumina Dampf ausdrückt, sich mit einem durch
Vol. dargestellten organischen Körper verbindet, so vereini-
n sich immer *zweimal zwei* oder 4 Vol. dieser unorganischen
ibstanz mit der organischen Substanz. Dasselbe wird in den
illen bemerkt, wo dieselben unorganischen Substanzen sich von
r organischen Substanz abscheiden.

Unter den unorganischen Substanzen von 2 Vol. bemerkt
an:

Wasser	H_2O
Schwefelwasserstoff	H_2S
schwefligsaures Gas	$S\ O_2$
wasserfreie Schwefelsäure	$S\ O_3$
Kohlenoxyd	C_2O
Kohlensäure	C_2O_2.

Alle Alkohole (Weingeist, Holzgeist, Fuselöl der Kartoffeln, Borneol, Aethal) verlieren bei ihrer Umwandlung in Kohlenwasserstoff die Elemente von zweimal $H_2O = H_4O_2$.

In den Formeln des gewöhnlichen Aethers und des Methyläthers ist die Anomalie auffallend; denn während die entsprechenden Alkohole durch 4 Vol. dargestellt werden, stellt man die in Rede stehenden Aetherarten nur durch 2 Vol. dar. Es ist aber auch nur ein Unterschied von H_2O zwischen diesen beiden Arten von Körpern, welche durch die allgemein angenommenen Formeln dargestellt werden. Ich habe bereits bemerkt, dass die Bildung des Aethers ähnlich der des Acetons ist, und dass eben so wie das letztere $C_{12}H_{12}O_2$ ist, indem die Essigsäure $C_8H_8O_4$ zur Formel hat, der Aether $C_{16}H_{20}O_2$ sein muss, indem der Alkohol $C_8H_{12}O_2$ beträgt. Das Aceton und der Aether gehören zu den Fällen *anscheinender Verwickelung*; sie entstehen aus der Zersetzung zweier Molecüle Essigsäure oder Alkohol.

In allen bis jetzt bekannten gepaarten schwefelsauren Salzen (schwefelsauren organischen Säuren) kommen die Elemente S_2O_6 vor. In der That enthalten die benzenschwefelsauren, benzoëschwefelsauren, die cuminschwefelsauren, retinylschwefelsauren, cymenschwefelsauren, naphtalinschwefelsauren, cetenschwefelsauren, ätherschwefelsauren, methylenschwefelsauren, isäthionsauren, äthionsauren, althionsauren, methionsauren, glycerinschwefelsauren, amilenschwefelsauren Salze u. s. w. alle 2 Aequivalente Schwefel zum wenigsten, was beweist, dass sie durch Dazutreten von 2 Aeq. Schwefelsäure gebildet worden sind.

Die Isatosulfite von Laurent, die Thionurate von Liebig und Wöhler sind gleichfalls durch das Zusammentreten von 4 Vol. schwefligsaurem Gase $= S_2O_4$ gebildet.

Die in der ersten Abhandlung angeführten zahlreichen Beispiele in Bezug auf Wasser und Kohlensäure gehören ebenfalls hierher.

2) Wenn eine unorganische Substanz, deren Aequivalent durch *zwei* Vol. dargestellt wird, sich mit einer organischen Substanz verbindet, die gleichfalls 2 Vol. hat (die Anzahl derselben ist sehr beschränkt), so verbinden sich 2 Vol. der erstern mit 2 Vol. der zweiten, oder es verbinden sich gleich

Volumina. Eben so ist es, wenn die unorganische Substanz sich von der organischen Substanz abscheidet.

Der Methyläther verbindet sich direct mit der wasserfreien Schwefelsäure, um $C_4 H_6 O, SO_3$ zu bilden (Regnault).

3) Wenn eine durch 4 Vol. Dampf dargestellte unorganische Substanz sich mit einer organischen Substanz verbindet, die gleichfalls 4 Vol. hat, oder wenn sie sich davon abscheidet, so wird die Verbindung oder Zersetzung durch gleiche Volumina oder durch Multipla von 4 Vol. bewerkstelligt.

Chlorwasserstoffsäure $H_2 Cl_2$
Bromwasserstoffsäure $H_2 Br_2$
Ammoniak $N_2 H_6$ u. s. w.

werden durch 4 Vol. dargestellt. $C_{40} H_{32}$ = 4 Vol. Terpentinöl und 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure, welche den künstlichen Campher bilden. Das Citronenöl ist auch gleich $C_{40} H_{32}$ = 4 Vol.; aber sein Campher enthält zweimal $H_2 Cl_2$.

$H_2 Cl_2$ entspricht hier dem $H_4 O_2$ in dem erstern Falle, wie ich es schon in meiner Abhandlung über das Baldrianöl bei dem Borneen, als ich von den Campherarten sprach, gezeigt habe*).

4) Endlich, wenn eine unorganische Substanz sich in 4 Vol. mit einer organischen Substanz von 2 Vol. verbindet, so vereinigen sich 4 Vol. der erstern mit zweimal 2 = 4 Vol. der zweiten (oder scheiden sich davon ab).

Man kann diese Anomalien leicht beseitigen, wenn man die Aequivalente der organischen Substanzen durch 2 Volumina Dampf darstellt, wobei man sich daher auf die Formeln der unorganischen Chemie stützt, in denen der Sauerstoff gleich 100 ist. Diese Umkehrung ist der vorzuziehen, die ich anfangs vorgeschlagen hatte und die darin bestand, die meisten unorganischen Formeln zu verdoppeln, indem man die von den organischen Substanzen abgeleiteten Aequivalente $C_4 O_4$ und $H_4 O_2$ annähme.

Daher werde ich in Zukunft $C_4 O_4$ durch CO_2, ferner $H_4 O_2$ durch $H_2 O$ und $N_2 H_6$ durch NH_3 ausdrücken, d. h. ich werde die Hälfte der für die grösste Anzahl der organischen Substanzen üblichen Aequivalente annehmen. Auf diese Weise werden ihre Aequivalente in völliger Uebereinstimmung mit denen

*) S. dies. Journ. Bd. XXVIII. 46.

der unorganischen Chemie stehen, den Sauerstoff zu 100 angenommen.

Die Thatsache, *dass die Formeln der meisten organischen Substanzen um die Hälfte zu gross sind in Vergleich mit den Formeln der unorganischen Chemie*, leitet, wie mir scheint, auf den directesten, auf den am meisten positiven Beweis, dass weder Wasser in den Säuren, noch Oxyde in den Metallsalzen existiren; denn man hat z. B.:

Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$
Chloressigsäure	$C_2 (H Cl_3) O_2$
Wasser	$H_2 O$.

Eben so, wenn man den Oxyden eine der des Wassers entsprechende Zusammensetzung giebt, hat man:

essigsaures Silberoxyd	$C_2 (H_3 Ag) O_2$
chloressigsaures Silberoxyd	$C_2 (Cl_3 Ag) O_2$
Silberoxyd	$Ag_2 O$.

Die Binärtheorie liesse sich nur auf die zweibasischen Säuren, so wie auf die Weinsäure anwenden:

	Weinsäure	$C_4 H_6 O_6$
	weinsaures Silberoxyd	$C_4 (H_4 Ag_2) O_6$
oder		$C_4 H_4 O_5, Ag_2 O$.

Man sieht demnach, dass es nothwendig ist, unsere Erklärungen von Säuren und Salzen gänzlich zu ändern. Ich nenne *Salz* jedes Moleculärsystem, welches eine gewisse Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff oder Metall enthält, die direct oder durch doppelte Zersetzung durch dieselbe Anzahl von Aequivalenten eines andern Metalles oder des Wasserstoffes ersetzt werden können. Die Aeq. des Wasserstoffes oder des Metalles, welche sich so austauschen können, heissen die *Basis* des Salzes.

Die *einbasischen Salze* enthalten ein einziges Aequivalent Basis:

$C_2 (H_3 H) O_2$, Essigsäure oder essigsaurer Wasserstoff,
$C_2 (H_3, Ag) O_2$, essigsaures Silberoxyd.

Die *zweibasischen Salze* enthalten 2 Aequivalente Basis:

$C_4 (H_4, H_2) O_6$, Weinsäure oder weinsaurer Wasserstoff,
$C_4 (H_4, KH) O_6$, weinsaures Kali und Wasserstoff (Weinstein),
$C_4 (H_4, K_2) O_6$, weinsaures Kali.

Die dreibasischen Salze enthalten drei Aequivalente Basis:

$C_7(H, H_3)O_7$, Meconsäure oder meconsaurer Wasserstoff,
$C_7(H, K_3)O_7$, meconsaures Salz mit 3 Kalium,
$C_7(H, K_2H)O_7$, meconsaures Salz mit 2 Kalium,
$C_7(H, KH_2)O_7$, meconsaures Salz mit 1 Kalium.

Ich werde *überbasische Salze* die Metallsalze nennen, die ausser der sogenannten Basis ein oder mehrere Aequivalente eines Metalloxyds enthalten:

		Verhältniss des in dem Normalsalze enthaltenen Metalles zu dem Metalloxyde.
normales essigsaures Bleioxyd	$C_2(H_3, Pb)O_2$	
überbasische Salze	$C_2(H_3, Pb)O_2 + Pb_2O$	1 : 2
	$2[C_2(H_3, Pb)O_2] + 5Pb_2O$	1 : 5.

Das erstere dieser überbasischen Salze ist gewöhnliches dreibasisches essigsaures Salz, das andere ist das, welches man insgemein sechsbasisches nennt.

Ich glaubte die Erklärungen festsetzen zu müssen, damit die Bezeichnung verstanden werde, deren ich mich von jetzt an in meinen Arbeiten bedienen will.

Es sei mir verstattet, noch einmal die verschiedenen der Aufmerksamkeit der Chemiker in den vorhergehenden Betrachtungen empfohlenen Puncte kurz zusammenzufassen.

Die in der organischen Chemie angenommenen Aequivalente stimmen mit den Formeln der unorganischen Chemie nicht überein.

Die Formeln der organischen Chemie sind in Vergleich mit den letzteren um die Hälfte zu gross.

Man muss die Formeln der organischen Chemie halbiren, um ihr Aequivalent in Vergleich mit dem des Wassers H_2O, der Kohlensäure CO_2 und des Ammoniaks NH_3 zu haben.

Atome, Aequivalente und Volumina sind Synonyme.

Das Wasser enthält nicht gleiche Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff, sondern es befindet sich darin 1 Vol. oder At. oder Aeq. Sauerstoff in Verbindung mit 2 Vol. oder Atomen oder Aequivalenten Wasserstoff.

Die Dichtigkeiten der einfachen Gase sind ihren Aequivalenten proportional.

Ich komme jetzt zu einigen neuen Versuchen, denen ich mich unterzogen habe, um die organischen Reihen unter einander zu verbinden.

(Fortsetzung folgt.)

II.
Ueber die Producte der Oxydation des Wachses.

Von

CHARLES GERHARDT.

(Revue scientif. et industr. Mai 1843. p. 362.)

Gerhardt hat der Academie der Wissenschaften mehrere neue Bemerkungen über die Eigenschaften des Wachses mitgetheilt. Diese Bemerkungen machen einen Theil seiner grossen Arbeit über die Classification der organischen Substanzen aus, von denen schon mehrere Abtheilungen bekannt gemacht worden sind *).

Unter dem Einflusse der Salpetersäure giebt das Wachs genau die Säuren, welche Laurent mit den fetten Oelen erhielt. Der Verfasser kochte es einige Tage hindurch mit seinem doppelten Gewichte Salpetersäure, bis die ganze ölige Substanz verschwand. Die ersten sich beim Erkalten absetzenden krystallinischen Körner hatten genau die Eigenschaften und die Zusammensetzung der *Pimelinsäure*. Die Mutterlaugen gaben eine ziemlich reichliche Menge von halbkugelförmigen Tuberkeln von *Adipinsäure*. Endlich die Flüssigkeit, worin die letzteren sich gebildet hatten, enthielt die unter dem Namen *Azoleïnsäure* oder *Oenanthylsäure* bekannte ölige Säure, die wegen ihres Geruches nach ranziger Butter merkwürdig ist, und von welcher sich übrigens während des Siedens ein sehr grosser Theil verflüchtigt hatte.

Eine halbe Stunde lang mit Salpetersäure gekocht, wan-

---

*) S. dies. Journ. Bd. XXV. 255. XXVII. 439. XXVIII. 34. 65. XXX. 1.

delt sich das Wachs völlig in eine fette Säure um, die sich mit kohlensaurem Natron ganz verseift. Gerhardt hat sie noch nicht analysirt, aber ihre physikalischen Charaktere lassen vermuthen, dass sie mit der *Margarinsäure* identisch ist. Endlich verwandelt die Behandlung mit demselben Agens, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, das Wachs, wie Ronalds schon bemerkt hat, in *Bernsteinsäure* um.

Diese zahlreichen Producte bilden sich durchaus nicht auf einmal. Sie entstehen aus einer allmähligen Verbrennung des in dem Wachs enthaltenen Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

Nach Gerhardt besitzt das Bienenwachs oder vielmehr der Theil des Wachses, welcher den Namen Cerin erhielt, eine weit einfachere Zusammensetzung als die ihm von Lewy zugeschriebene. Das Wachs ist in der That *Stearinaldehyd.*

Wachs	$C_{19}H_{38}O$
Stearinsäure	$C_{19}H_{38}O_2$
stearinsaures Kali	$C_{19}(H_{37}K)O_2$.

Die Formeln stimmen völlig mit den Analysen von Lewy, so wie mit denen von Chevreul und Erdmann *) überein, die mit Stearinsäure in einem Strome Sauerstoffgas angestellt wurden.

Wirklich gaben diese Analysen:

Wachs.

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	80,8	80,53	80,23
Wasserstoff	13,4	13,61	13,30
Sauerstoff	5,8	5,86	6,47.

Stearinsäure.

	Berechnet.	Chevreul.	Gefunden. 1.	2.	3.
Kohlenstoff	76,5	76,4	76,3	76,7	76,5
Wasserstoff	12,8	12,4	12,8	12,8	12,8
Sauerstoff	10,7	11,2	10,9	10,5	10,7.

Wenn man die von Gerhardt für das Wachs und die Stearinsäure aufgestellten Formeln betrachtet, so bemerkt man,

---

*) S. dieses Journ. Bd. XXV. 497.

dass die Producte der Oxydation, von denen so eben gesprochen worden ist, sich auf folgende Weise gruppiren:

Einbasische Säuren.

Stearinsäure	$C_{19}H_{38}O_2$
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$.

Zweibasische Säuren.

Oenanthylsäure	$C_{14}H_{28}O_4$
Pimelinsäure	$C_7\ H_{12}O_4$
Adipinsäure	$C_6\ H_{10}O_4$
Lipinsäure	$C_5\ H_6\ O_4$
Bernsteinsäure	$C_4\ H_6\ O_4$.

Diese Formeln sind nach den von Gerhardt in der vorhergehenden Abhandlung aufgestellten Regeln in Aequivalenten bezeichnet.

Die Stearinsäure ist daher das erste Glied dieser Producte der Oxydation und die Bernsteinsäure das letzte. Es mangeln darin offenbar einige Glieder, die man wahrscheinlich unter geänderten Umständen erhält.

Gerhardt hat Gründe dafür, um die Bernsteinsäure, die Pimelinsäure, die Adipinsäure u. s. w. als zweibasische Säuren zu betrachten. Unter dem Einflusse des geschmolzenen Kali's verhalten sich die letzteren ganz anders als die einbasischen Säuren, welche der Verfasser in dieser Beziehung untersucht hat. Die in Rede stehenden zweibasischen Säuren zerfallen in zwei und wandeln sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Oxalsäure und in *flüssige und flüchtige Säuren* um, unter denen man besonders die Ameisensäure, die Essigsäure, die Baldriansäure und die Phocensäure bemerkt. Die Pimelinsäure scheint ganz genau in Oxalsäure und Baldriansäure sich zu trennen:

$$C_7 H_{12} O_4 + 2H_2 O = C_2 H_2 O_4 + C_5 H_{10} O_2 + 2H_2.$$

Obwohl diese Reactionen auf eine sehr ruhige Weise, und ohne dass die Masse schwarz wird, erfolgen, so bieten sie doch wegen der ausserordentlichen Aehnlichkeit der Producte hinsichtlich ihrer physikalischen Charaktere dem Studium viele Schwierigkeiten dar.

Endlich würde nach Gerhardt der Wallrath das Aethalaldehyd sein, ganz wie das Wachs des Aldehyd der Stearinreihe ist.

III.
Ueber das Bienenwachs.

Von
LEWY.

(*Revue scient. et industr. Mai 1843. p. 365.*)

Die Analyse des Bienenwachses hat Lewy dieselben Resultate wie Ettling und Oppermann gegeben. Dieser Körper wandelt sich, der allgemein verbreiteten Meinung entgegen, gänzlich in lösliche Seifen um, wenn man ihn mit einer concentrirten und siedenden Kalilauge behandelt. Es erzeugt sich aber dabei kein Glycerin, wie bei der Verseifung der fetten Substanzen.

Lewy hat ausserdem die Bemerkung mehrerer Chemiker bestätigt, dass sich das Wachs durch siedenden Alkohol in zwei Bestandtheile, das *Cerin* und *Myricin*, zersetzt, von denen das letztere in siedendem Alkohol und selbst in siedendem Aether fast unlöslich ist. Diese beiden Stoffe sind unter einander und mit dem Wachse isomerisch.

Das Cerin schmilzt bei 62,5° und zeigt eine sehr bestimmte saure Reaction gegen das Lakmus. In Alkohol aufgelöst, krystallisirt es beim Erkalten in sehr feinen Nadeln.

Beim Behandeln mit Kalikalk im Metallbade entwickelt diese Substanz reinen Wasserstoff, und es bildet sich eine Säure, welche mit dem Alkali in Verbindung bleibt. Die aus der Seife abgeschiedene Säure, nach den von Dumas und Stas bei der Bereitung der Aethalsäure angegebenen Vorsichtsmaassregeln gereinigt, war völlig weiss und krystallisirbar. Ihr Schmelzpunct war bei 70° C., d. h. genau derselbe wie der der Stearinsäure. Die Analyse bestätigte diese Identität.

Lewy nimmt für das Cerin und die Stearinsäure Formeln an, die in Vergleich mit denen der Margarinsäure, der Aethalsäure u. s. w. oder im Allgemeinen mit denen der verwandten fetten Substanzen zu complicirt scheinen. Wir ziehen die von

Gerhardt für diese Körper angenommenen Formeln vor. Uebrigens spricht die Analogie der Umwandlung des Wachses in Stearinsäure mit der des Aldehyds in Essigsäure oder der des Bittermandelöles in Benzoësäure ganz für die von Gerhardt angenommenen Formeln. Wirklich hat man nach diesem letztern Chemiker:

$C_{19}H_{38}O$, Wachs,
$C_{19}H_{38}O_2$, Stearinsäure,
C_7H_6O, Bittermandelöl,
C_7H_4O, Aldehyd,
$C_2H_4O_2$, Essigsäure.

Es besteht daher zwischen den Grundstoffen des Wachses und denen der gewöhnlichen fetten Körper kein anderer Unterschied als der, welcher von einer mehr oder weniger vorgerückten Oxydation abhängt.

IV.

Ueber das Aethogen und die Aethonide.

Von
WILHELM H. BALMAIN.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. June 1843. p. 467.)

Im Anfange des vorigen Jahres stellte ich einige Versuche an, in der Hoffnung, Verbindungen von Bor und Silicium mit Stickstoff zu erhalten, und war so glücklich, Verbindungen zu erhalten, welche aus Bor, Stickstoff und gewissen Metallen bestanden, die einige sehr merkwürdige Eigenschaften besitzen. Die Resultate dieser Versuche nebst einigen Bemerkungen über ihr Verhältniss zur Chemie als Wissenschaft, so wie einige wenige Thatsachen, welche die Existenz analoger Verbindungen von Silicium und Stickstoff bewiesen, wurden im Octoberhefte des *Phil. Mag.* von 1842 *) bekannt gemacht. Seit dieser Zeit ist es mir gelungen, die Verbindung von Stickstoff und Bor abzuscheiden, der ich den von *αἴθων* und *γείνομαι* abgeleiteten Namen Aethogen gegeben habe, weil sie bei ihrer Vereinigung mit den Metallen Verbindungen bildet, welche beim Erhitzen

*) S. dies. Journ. Bd. XXVII. 422.

vor dem Löthrohre in der oxydirenden Flamme mit einem eigenthümlich schönen phosphorescirenden Lichte glühen, und mich dünkt, seine Verbindungen können ganz angemessen Aethonide genannt werden.

Bereitung des Aethogens. Man erhitzt 7 Theile fein gepulverte wasserfreie Borsäure mit 9 Theilen Melon in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel bis zum Rothglühen, und nach dem Erkalten des Tiegels bringt man das in demselben gefundene leichte zusammenhängende Pulver möglichst schnell in eine völlig trockne, gut verkorkte Flasche.

Eigenschaften. Es ist ein weisses Pulver, leicht, wie präparirte Magnesia, unschmelzbar und in der Weissglühhitze nicht flüchtig. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre verbrennt es schnell, wobei es der Flamme eine grüne Farbe ertheilt, ohne aber zu phosphoresciren. Wird es einige Secunden der Luft ausgesetzt und dann in einer Röhre erhitzt, so giebt es eine merkbare Menge von Ammoniak. Beim Erhitzen mit Kalihydrat giebt es Ammoniak in reichlicher Menge. Es wird weder vom Wasserstoff bei einer niedrigen Rothglühhitze, noch vom Chlor bei gewöhnlicher Temperatur, noch vom Joddampf verändert. Es ist unlöslich in Wasser, ertheilt ihm aber eine alkalische Reaction. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es unter Aufbrausen zersetzt, und es bleibt nach dem Abdampfen Borsäure zurück. Es verbrennt mit chlorsaurem Kali und Salpeter. Beim Erhitzen bis zum Rothglühen mit Kalium und Zink giebt es die Aethonide dieser Metalle.

Kaliumäthonid. Bereitung des Kaliumäthonids. Man mengt 7 Theile fein gepulverte Borsäure und 20 Theile von Kaliumcyanid, welches frei von Wasser und so viel als möglich auch von Kaliumeisencyanür ist, und bringt das Gemenge in einen mit einem Lutum von gepulverter Holzkohle und Gummi ausgefütterten hessischen Tiegel. Nachdem man ihn so lange erhitzt hatte, bis alles Wasser entfernt worden war, bedeckt man ihn mit einem umgekehrten kleinern Tiegel, den man an den grössern anlutirt, und erhitzt ihn eine Stunde lang bis zum Weissglühen. Es ist rathsam, als Deckel einen Tiegel zu gebrauchen, damit bei etwa erfolgendem Steigen Raum genug dazu vorhanden ist. Auch sollte die Oeffnung in den Boden des kleinern Tiegels und nicht in die Lutirung an der Seite

gemacht werden. Um ferner das Eindringen des Sauerstoffes zu den Materialien zu verhindern, ist es gut, den obern Tiegel eben so wie den untern auszufüttern, oder, wenn man Kalium und Aethogen zusammen erhitzt, einen Ueberschuss von Kalium zu vermeiden und das Product mit Salpetersäure zu erhitzen, und es von einem Ueberschusse an Aethogen frei zu erhalten.

Eigenschaften. Es ist ein leichter weisser Körper, unschmelzbar und unlöslich, selbst beim Erhitzen in Wasser, Kalilösung, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure (starker und verdünnter), Salpetersäure und Chlorwasser. Es verändert sich nicht beim Aussetzen an die Luft und reagirt nicht auf das empfindlichste Curcumäpapier, wenn es in feuchtem Zustande darauf gebracht wird. Mit Kali- oder Natronhydrat erhitzt, giebt es Ammoniak in reichlicher Menge. In der desoxydirenden Flamme des Löthrohres wird es nicht verändert, noch giebt es der Flamme eine Farbe. Aber in der oxydirenden Flamme giebt es eine starke grüne Farbe und schmilzt allmählig, wobei es eine vollkommene Perle giebt, die, sowohl heiss als kalt, durchsichtig ist. Wird es mit einem Tropfen Wasser auf Reactionspapier gebracht, so bräunt es das Curcumäpapier und bläut das rothe Lakmuspapier. Trifft die äussere Flamme auf eine grosse Fläche von gepulverter Substanz, wie diess z. B. der Fall ist, wenn eine damit verunreinigte Glasröhre an den äussersten Punct der Flamme gehalten wird, so zeigt es eine schöne grüne Phosphorescenz, die ohne Zweifel von der auf der Oberfläche sich bildenden Borsäure herrührt. Wird es in die innere Flamme gebracht, so geräth es im Innern in Weissgluth, während die äusseren Ränder, wo es mit dem Sauerstoffe der Luft zusammentrifft, noch das schöne Grün geben. Wird es auf geschmolzenes chlorsaures Kali geworfen, so verbrennt es mit einem milden grünen Lichte, eben so verbrennt es auch mit salpetersaurem Kali. Beim gelinden Erbitzen mit Kalium oder Natrium verändert es sich nicht, noch auch beim Erhitzen auf Kohle mit Blei, Zink u. s. w. vor dem Löthrohre. Chlor wirkt auf dasselbe bei einer niedrigen Rothglühhitze nicht ein, und Jod, Schwefel und Aetzsublimat können davon absublimirt werden, ohne es zu zersetzen. Es wird von Wasserstoff in der Rothglühhitze nicht zersetzt, aber unter dieser Temperatur wird es vom Wasserdampf oder irgend einer Substanz, die Wasser giebt, wie z. B. Kali-

hydrat, Kalkhydrat, gemeiner Thon, wasserhaltige Phosphorsäure und rhombisches phosphorsaures Natron, unter Ammoniakentwikkelung zersetzt. Es wird von Chlorwasserstoffsäure bei niedriger Rothglühbitze nicht zersetzt und auch, wie ich glaube, von Fluorwasserstoffsäure nicht verändert; denn eine kleine Portion desselben wurde, mit einer grossen Menge von Flussspath gemengt und mit mehr Schwefelsäure versetzt, als hinreichte, um den letztern ganz in Fluorwasserstoffsäure umzuwandeln, so lange erhitzt, als noch Dämpfe aufstiegen, und doch gab es, nachdem der schwefelsaure Kalk mit verdünnter Salpetersäure abgewaschen worden war, immer noch mit Kalkhydrat Ammoniak.

Zinkäthonid. Bereitung des Zinkäthonids. Man erhitze zusammen in einem ausgefütterten Tiegel einen Theil wasserfreier Borsäure und drittehalb Theile von Zinkcyanid, oder man erhitze fein granulirtes Zink mit Aethogen bis zu der Temperatur, wobei Zink sublimirt wird, und wasche das Product mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Es ist ein weisser fester Körper, der mit dem vorigen Aehnlichkeit hat. Er giebt beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali Ammoniak in reichlicher Menge und ist unlöslich (bei oder ohne Hitze) in Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Kalilösung und Ammoniakflüssigkeit. Er wird weder vom Chlor noch vom Wasserstoff bei völliger Rothglühhitze, noch vom Aetzsublimat, so wie auch nicht von dem Kalium und Natrium zersetzt. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, in der oxydirenden Flamme aber ertheilt er eine grüne Farbe, und befindet er sich an dem äussern Rande, so giebt er eine sehr glänzende bläuliche Phosphorescenz, und dieselbe Erscheinung zeigt er, wenn man ihn blos in die Flamme der Spirituslampe fallen lässt. Auf geschmolzenes chlorsaures Kali gebracht, verbrennt er mit einem schwachen blauen Lichte.

Bleiäthonid kann durch Erhitzen von Bleichlorid mit Zinkäthonid, oder durch Erhitzen von Borsäure mit Bleicyanür, oder indem man Blei und Aethogen zusammen erhitzt, erhalten werden. Es phosphorescirt mit einem grünen Lichte.

Silberäthonid kann erhalten werden, wenn man Silberchlorid und Zinkäthonid, oder wenn man Aethogen und Silber zusammen erhitzt. Es ist ein leichter, weisser fester Körper, und

keins der Reagentien, mit denen es probirt wurde, reagirte auf dasselbe, selbst nicht einmal Chlor oder Wasserstoff bei völliger Rothglühhitze. Diese Verbindung phosphorescirt mit einem eigenthümlich schönen grünen Lichte.

Ich glaube, Aethonide mehrerer anderer Metalle durch Erhitzen ihrer Chloride mit Zinkäthonid erhalten zu haben, aber die behandelten Mengen waren zu klein, um zuverlässige Resultate geben zu können.

Ich bitte um Entschuldigung, dass ich meine Resultate ohne eine Analyse eingesendet habe, es stand aber nicht in meiner Macht, diess zu thun, und ich hoffe, dass Kane uns schätzbarere Data liefern wird, als es von mir der Fall gewesen sein würde.

Späterer Zusatz.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. July 1843. p. 71.)

Bei Veröffentlichung vorstehender Abhandlung hoffte ich, bald eine Analyse des Aethogens und die Resultate weiterer Versuche mittheilen zu können, ich sehe mich aber immer noch ausser Stand, das Erstere zu thun, und bin durch Krankheit verhindert worden, an den letzteren sehr zu arbeiten. Indessen bin ich durch einige Versuche, die ich habe anstellen können, auf sehr leichte Verfahrungsarten zur Bereitung des Aethogens und der Aethonide gekommen, die den Chemikern Interesse darbieten können und sie in Stand setzen werden, diese sehr stabilen Verbindungen leicht zu erhalten, welche sich als kräftige Agentien erweisen können.

Das Aethogen wurde ursprünglich durch Erhitzen eines Gemenges von Borsäure und Melon erhalten. Die hauptsächlichste Schwierigkeit bei diesem Verfahren war die vorherige Bereitung des Melons. Bei einem Versuche, das Melon durch Erhitzen von Quecksilbercyanid und Schwefel zu erhalten, ergab es sich, dass sich zwar Melon bildete, dass es aber von dem dasselbe begleitenden Schwefelquecksilber äusserst schwierig sich abscheiden lasse. Da aber die Anwesenheit des Schwefelquecksilbers die Bildung des Aethogens aus einem Gemenge von Borsäure und Melon nicht hindert, so kann diese Substanz

dadurch erhalten werden, dass man blos 5 Th. Schwefel, 58 Th. Quecksilbercyanid und 7 Th. wasserfreie Borsäure oder Schwefelcyan und Borsäure zusammen erhitzt. Nachdem ich ein leichtes Verfahren zur Bereitung des Aethogens aufgefunden hatte, war es rathsam, zunächst eine leichtere Methode zur Bildung der Aethonide aufzusuchen, als das Erhitzen des Aethogens mit dem Metalle, welches ein langwieriges und unzuverlässiges Verfahren ist. Ich machte daher einen Versuch, Aethonide durch Erhitzen von Aethogen mit Schwefelmetallen zu bilden. Das Aethogen trieb, wie es von der Stabilität des Aethogens und seiner starken Verwandtschaft zu den Metallen sich erwarten liess, den Schwefel sogleich aus und bildete das Aethonid. Nach weiteren Versuchen ergab es sich, dass die Aethonide durch Erhitzen von Schwefel, Quecksilbercyanid und Borsäure mit Schwefelmetallen erhalten werden können. Die von diesen Körpern genommenen Mengen müssen gleich sein 2 At. des Schwefelmetalles, 2 At. Borsäure (wenn man ihre Zusammensetzung zu BO_3 annimmt), 3 At. Cyan und 8 At. freiem Schwefel.

Die auf diese Weise gebildeten Aethonide sind nicht ganz rein, können aber durch Kochen mit einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure und durch nachheriges sorgfältiges Waschen leicht gereinigt werden. Auf diese Weise wurden Natriumäthonid, Eisenäthonid, Kupferäthonid und Bleiäthonid dargestellt. Zum Bleiäthonid wurde gewöhnliche Bleiglätte gebraucht, zum Eisenäthonid Eisenfeilspäne und ein Zusatz von Schwefel. Diese vier Aethonide sind alle vollkommen weiss und unschmelzbar. Vor dem Löthrohre geben sie das in der vorigen Abhandlung erwähnte sehr schöne phosphorescirende Licht und gleichen in jeder Hinsicht dem Kaliumäthonid, Zinkäthonid, Bleiäthonid und Silberäthonid, die nach den anderen Verfahrungsarten bereitet worden waren.

Zum Schlusse wünsche ich noch die Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Stabilität dieser Verbindungen und die sehr starken Verwandtschaften des Aethogens zu lenken.

Das Aethogen zieht sehr gierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sie so schnell, dass eine Portion Aethogen, die ich in einer ziemlich gut verkorkten Flasche aufbewahrt habe, stark nach Ammoniak riecht.

Ich sehe mich immer noch ausser Stand, eine quantitative Analyse mitzutheilen, und bitte daher um Entschuldigung.

V.

Ueber das Palladium, seine Gewinnung, Legirungen u. s. w.

Von

W. J. COCK.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. July 1843. p. 16.*)

Dieses Metall wurde von Wollaston im J. 1803 als ein Bestandtheil der Beimengungen der rohen Platina entdeckt, welche einige Zeit nach dieser Entdeckung als die einzige Quelle des Palladiums betrachtet worden zu sein scheint. Da die Menge des der rohen Platina beigemengten Metalles sehr klein ist, so wurde es damals als ein sehr seltenes Metall betrachtet. Später hat jedoch der aus Brasilien nach England eingeführte Goldstaub, dem Palladium beigemengt war, einen grössern Vorrath von diesem Metalle geliefert, da dasselbe in einigen Exemplaren von Goldstaub bis zu 5 od. 6 p. C. existirt. In einem Falle (in dem Golde aus der Grube von Condonga) ist es die einzige Beimengung des Goldes.

Die Scheidung geschieht auf folgende Weise: Der Goldstaub wird in Mengen von 7 Pfd. Goldgewicht mit seinem eigenen Gewicht Silber und einer bestimmten Menge von salpetersaurem Kali geschmolzen. Der Zweck dieses Schmelzens ist, alle erdige Substanz, so wie den grössern Theil der in dem Goldstaube so wie in dem damit geschmolzenen Silber enthaltenen unedlen Metalle zu entfernen. Das geschmolzene Gemenge wird in Stangenform gegossen und nach dem Erkalten wird der Abgang oder die Schlacke (enthaltend die Oxyde der unedlen Metalle und die erdige Substanz, in Verbindung mit dem Kali des Salpeters) abgesondert. Zwei der auf diese Weise erhaltenen Stangen werden alsdann in einem Graphittiegel umgeschmolzen, wobei so viel Silber zugesetzt wird, dass eine ein Viertel ihres Gewichtes reines Gold enthaltende Legirung entsteht. Diese wird zuerst gehörig umgerührt, um eine voll-

indige Vermischung zu bewirken, durch einen durchbohrten sernen Löffel in kaltes Wasser gegossen und so sehr fein 'anulirt. Es ist nunmehr zu dem Processe der Scheidung ›rbereitet. Zu diesem Zwecke werden ungefähr 25 Pfd. der 'anulirten Legirung in einem Porcellangefässe auf ein erhitz- s Sandbad gebracht und der Einwirkung von ungefähr 25 Pfd. it ihrem eignen Vol. Wasser verdünnter reiner Salpetersäure iterworfen. Nach der Einwirkung dieser Menge von Säure die Abscheidung des Goldes beinahe bewerkstelligt. Um aber e letzten Portionen des Silbers u. s. w. zu entfernen, werden ıgefähr 9 oder 10 Pfd. starker Salpetersäure zwei Stunden ng mit dem Golde gekocht. Es ist dann völlig rein, und es ird, nachdem es mit heissem Wasser gewaschen ist, getrock- t und zu 15pfündigen Stangen geschmolzen.

Das salpetrigsaure Gas und der während des obigen Pro- sses aufsteigende Dampf der Salpetersäure werden durch Glas- hren (die mit den Deckeln der Porcellangefässe verbunden ıd) in eine lange Röhre von Steingut geleitet, von der ein ıde herunterwärts in einen Recipienten geht, der bestimmt ist, e condensirte Säure aufzunehmen, das andere Ende aber in n Rauchfang hineingeführt ist, um die nicht condensirte Säure szuführen.

Das, wie oben angegeben ist, erhaltene salpetersaure Sil- roxyd und salpetersaure Palladiumoxyd werden sorgfältig in :esse Pfannen abgegossen, in denen sich eine hinreichende enge von Kochsalzlösung befindet, um das Niederfallen des nzen Silbers (als Chlorid) zu bewirken, indem das Palladium d Kupfer in der Mutterlauge aufgelöst zurückbleiben, wel- ıe abgelassen und, wenn sie hell geworden ist, zugleich mit m Waschwasser vom Chlorsilber in hölzerne Gefässe gebracht ird. Das Metall wird alsdann als ein schwarzes Pulver durch illen mit Zinkblech unter Mitwirkung von Schwefelsäure ab- schieden.

Das Chlorsilber wird nach dem Waschen durch Zusetzen n granulirtem Zink reducirt, auf dem Filter mit siedendem Vasser gewaschen, getrocknet und in Graphittiegeln ohne Zu- tz irgend eines Flussmittels geschmolzen.

Aus dem auf die oben angegebene Art erhaltenen schwar- n Pulver wird das Palladium durch Wiederauflösung in Sal-

petersäure und Uebersättigung mit Ammoniak abgeschieden, durch welches das Palladiumoxyd und Kupferoxyd zuerst gefällt und dann wieder aufgelöst werden, während die Oxyde von Eisen, Blei u. s. w. unlöslich zurückbleiben. Zu der klaren ammoniakalischen Lösung wird dann Salzsäure im Ueberschusse zugesetzt, welche einen reichlichen Niederschlag des gelben Ammonium-Palladiumchlorürs bewirkt, aus welchem, nachdem es hinreichend mit kaltem Wasser gewaschen und geglüht worden ist, reines metallisches Palladium erhalten wird. Die Mutterlauge und das Waschwasser enthalten alles Kupfer und einiges Palladium, welche durch Fällen mit Eisen wieder erhalten werden.

Reines Palladium ist von graulich-weisser Farbe, etwas dunkler als Platin. Es ist sowohl hämmerbar als streckbar, obwohl es dem reinen Platin hinsichtlich dieser Eigenschaften nachsteht. Sein specifisches Gewicht ist 11,3, welches durch Hämmern und Walzen bis auf 11,8 erhöht werden kann. In vollkommen reinem Zustande kann es selbst in geringen Mengen in einem gewöhnlichen Gebläseofen nicht geschmolzen, kann aber zu einem solchen Zustande der Zusammensinterung gebracht werden, dass es das Ausschlagen zu Blechen oder das Ausziehen in Draht verträgt.

Es kann durch Sauerstoffgas völlig geschmolzen werden, und wenn man es einige Zeit geschmolzen erhält, so soll es mit glänzenden Funken verbrennen. Dem Schwefelwasserstoffe ausgesetzt, läuft es nicht an, noch oxydirt es sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder bei heller Rothglühhitze. Es hat aber die sonderbare Eigenschaft, sich zu oxydiren, wenn es der Luft bei Dunkelrothglühhitze ausgesetzt wird, indem seine Oberfläche eben so wie Eisen oder Stahl sich färbt. Setzt man den Process einige Zeit fort, so wird das Metall mit einer bröcklichen Kruste von braunem Oxyd überzogen. Dieses Oxyd wird jedoch bei einer Temperatur reducirt, die sehr wenig höher als die zu seiner Bildung erforderliche ist. Die Oberfläche des Metalles erhält, wenn dasselbe bei einer hellen Rothglühhitze erhitzt und ohne den Zutritt der Luft abgekühlt worden ist, seine ursprüngliche Farbe wieder.

Es ist nur mit Schwierigkeit rein oder geschmolzen oder im Zustande eines Aggregates in Salpetersäure löslich, ist aber

leicht löslich, wenn es bis zu einiger Ausdehnung mit Silber oder Kupfer legirt ist, und diess ist noch mehr der Fall, wenn es sich in Gestalt des oben erwähnten schwarzen Pulvers befindet, in welchem Zustande es auch in der Hitze in Schwefelsäure und Salzsäure löslich ist. Aber sein wahres Auflösungsmittel ist Salpetersalzsäure, die, wenn es nicht sehr mit Silber legirt ist, es leicht auflöst.

Unter allen Metallen hat es die stärkste Verwandtschaft zum Cyan, und es kann durch Quecksilbercyanid aus allen seinen Lösungen abgeschieden werden.

Es kann mit Gold, Silber und Kupfer so legirt werden, dass es hämmerbar ist, indem mehrere seiner Legirungen mit den beiden letzteren Metallen wegen ihrer Härte und Elasticität, und weil sie nicht rosten und anlaufen, von grossem Nutzen in den Gewerben sind. Wird es zu Gold oder Kupfer zugesetzt, so macht es diese Metalle in einem sehr hohen Grade weiss, indem ungefähr 20 p. C. in beiden Fällen hinreichen, um die Farbe dieser Metalle zu zerstören.

Die Legirungen des Palladiums werden zu Spitzen von Bleistiftfutteralen, zu Impfungslancetten, zu graduirten Scalen von Instrumenten, als Ersatzmittel des Goldes in der Zahnarzneikunst oder zu anderen Zwecken gebraucht, wo Festigkeit und Elasticität oder die Eigenschaft, nicht oxydirt zu werden, erforderlich sind.

VI.

Neue Methoden, auf nassem Wege zu vergolden und zu versilbern.

Von

A. LEVOL.

(Journal de pharm. et de chim. Mars 1843. p. 213.)

In dem Zeitpuncte, wo die Aufmerksamkeit auf die in den letzteren Jahren ersonnenen Verfahrungsarten der Vergoldung auf nassem Wege gewendet ist, schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, neue Methoden zur Vergoldung und Versilberung auf nassem Wege bekannt zu machen, hauptsächlich wegen ihrer leichten Ausführbarkeit, wodurch dieselben selbst Personen möglich werden, die mit dieser Art von Operationen nicht

vertraut sind und sich ihnen zum ersten Male unterziehen. Auch kann ich mich darauf beschränken, sie sehr kurz zu beschreiben.

Vergoldung auf Silber.

Silber wird sehr leicht durch neutrales Chlorgold vergoldet, dem eine wässrige Auflösung von Schwefelcyankalium so lange zugesetzt wird, bis der Niederschlag, welcher sich anfangs gebildet hatte, verschwindet. Die auf diese Weise geklärte Flüssigkeit muss eine etwas saure Reaction behalten, und wenn sie dieselbe durch ein übermässiges Zusetzen von Schwefelcyankalium verloren hat, so giebt man sie ihr durch Zusezzen einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure wieder. Um zu vergolden, taucht man das völlig gereinigte Silber in diese fast siedende und mässig concentrirte Flüssigkeit, in welchem Zustande man sie erhält, indem man von Zeit zu Zeit warmes Wasser hineingiesst, um das durch Verdampfen entwichene zu ersetzen. Man vermeidet auf diese Weise die Nachtheile, welche aus einer zu grossen Concentration der Chlorwasserstoffsäure entstehen würden, deren Anwesenheit nichtsdestoweniger nützlich ist, um die Bildung eines goldhaltigen Niederschlages zu verhindern, der, wenn das Alkali vorherrscht, bei Steigerung der Temperatur stattfindet.

Vergoldung und Versilberung auf Kupfer, Messing und Bronze.

Man hat die Lösung des Goldcyanürs und die des Cyansilbers in Cyankalium als das Mittel angegeben, um unter dem Einflusse elektrischer Kräfte zu vergolden und zu versilbern. Ich habe mich überzeugt, dass dieselben Lösungen, wenn sie auf eine ihrem Siedepuncte nahe Temperatur gebracht werden, auch zum Vergolden und Versilbern durch Eintauchen gebraucht werden können. Ihre Bereitung, wenn es nöthig wäre, sie chemisch rein zu erhalten, würde ziemlich kostspielig sein, man würde eben keinen Vortheil als Ersatz dafür erhalten *). Man kann daher die Operation vereinfachen und sie weit weni-

---

*) Bei dieser Bemerkung habe ich nur das Verfahren der Eintauchung, wovon hier die Rede ist, im Auge.

ger kostspielig machen, wenn man entweder das Chlorgold oder das salpetersaure Silberoxyd im neutralen Zustande direct mit Cyankalium im Ueberschusse behandelt, so dass man lösliche Doppelcyanüre erhält *).

Man kann das Silber nicht nach diesem Verfahren vergolden. Wir haben aber weiter oben gesehen, dass die Verbindung von Schwefelcyan mit Gold und Kalium dieses Metall sehr gut vergoldet.

Die Auflösung von Cyankupfer in Cyankalium verkupfert das Silber selbst bei Gegenwart von Zink nicht. Jedoch vergoldet sie das letztere Metall vollkommen und auf eine sehr dauerhafte Art.

Ich bemerke endlich, dass diese Verfahrungsarten, die so bequem sind, weil sie immer gelingen und zu den Vorbereitungen nur einige Minuten erfordern, unglücklicher Weise nur die Anbringung einer sehr dünnen Schicht des gefällten Metalles gestatten. Diess ist ein allen Verfahrungsarten durch Eintauchen gemeinschaftlicher Uebelstand.

VII.

Einwirkung der Salpetersäure auf die kohlensauren Kalksalze.

Von

BARRESWIL.

(Journ. de pharm. et de chim. Avril 1843. p. 290.)

Es ist eine von allen Chemikern angenommene Thatsache, dass Marmor von höchst concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen

---

*) Da das Cyankalium als Lösung in Wasser angewandt werden müsste, und da dieses Salz bekanntlich im festen Zustande sehr theuer ist, so ist es sehr vortheilhaft, sich des Wassers von dem Auswaschen des Rückstandes zu bedienen, der von dem Glühen des vorher getrockneten Kaliumeisencyanürs in verschlossenem Gefässe geblieben ist. Sein Preis übersteigt alsdann bei gleichem Gewichte nicht leicht den dritten Theil des Preises, den das Doppelcyanür im Handel kostet, und man könnte es noch zu einem niedrigern Preise durch das in der That etwas schwierig auszuführende Verfahren Liebig's erhalten.
Dieselbe Bemerkung gilt von dem Schwefelcyankalium.

wird. Ich wünschte zu wissen, ob diese Anomalie von einer Einwirkung herrührte, die der zu vergleichen wäre, welche dieselbe Säure auf gewisse Metalle ausübt. Ich brachte ein Stück Marmor in höchst concentrirte Salpetersäure und bemerkte, dass es nicht merklich angegriffen wurde. Ich nahm es aus der Säure heraus, wusch, trocknete und pulverte es, und brachte das Pulver in neue Säure. Es wurde lebhaft angegriffen, aber nicht völlig aufgelöst. Ich setzte alsdann ein wenig Wasser zu der Säure zu, worauf die Reaction von Neuem erfolgte, nachher nach Verlauf einiger Zeit aufhörte, um nach Zusetzen einer neuen Menge von Wasser wieder anzufangen. Man kann aus diesen Thatsachen schliessen, dass Marmor von concentrirter Salpetersäure mit einer seiner Oberfläche entsprechenden Stärke angegriffen wird, wobei er sich mit einem Ueberzuge von salpetersaurem Kalke bedeckt, der in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist. Dieser salpetersaure Kalk concentrirt die Salpetersäure, in der er sich bildet, und bringt sie auf den höchsten Grad der Concentration. Der direct angestellte Versuch war ganz schlagend. Getrockneter salpetersaurer Kalk, mit Salpetersäure von mittlerer Stärke zusammengebracht, concentrirte sie so sehr, dass sie rauchend wurde.

VIII.

Ueber die Bereitung des Berlinerblau's.

Von

E. JACQUEMYNS.

(Annales de chim. et de phys. Mars 1843. p. 295.)

Vor ungefähr drei Monaten lenkte der Prof. H. Rose während seines Aufenthaltes zu Gent meine Aufmerksamkeit auf das bei der Bereitung des Leuchtgases sich bildende Cyan. Ich versuchte zuerst, die Anwesenheit dieses Körpers in dem Kalke des Reinigungsgefässes nachzuweisen, überzeugte mich aber bald, dass derselbe kein Cyan enthielt, und ich vermuthete, dass dieses Gas sich in dem zur Auflösung der ammoniakalischen Producte bestimmten Wasser aufgelöst hatte.

Ich setzte daher zu diesem Wasser Schwefelsäure zu, bis es etwas sauer war, nachher ein Eisensalz, und erhielt einen ziemlich reichlichen blauen Niederschlag.. 2 Liter Flüssigkeit gaben mir 1,5 Gr. Berlinerblau, und ich glaube darnach annehmen zu können, dass eine Anstalt, die 8- bis 9000 Röhren zu versorgen hätte, täglich 2,7 Kilogr. dieser Substanz liefern könnte.

Indessen muss ich bemerken, dass das auf diese Weise erhaltene Product durchaus nicht schön ist, und dass die Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks vermittelst dieses Wassers durch die Nothwendigkeit, die grosse Menge Flüssigkeit abzudampfen, complicirter wird, während man, wenn man kein Berlinerblau bereitet, blos dieses Wasser zum Theil mit Kalk zu destilliren und die Dämpfe in gehörig verdünnter Schwefelsäure zu sammeln braucht.

Es scheint mir offenbar, dass das Cyan in diesem Falle durch die Reaction des Ammoniaks auf den Kohlenstoff erzeugt worden ist, und wahrscheinlich bildet sich auch in Folge dieser Reaction das Cyan bei Bereitung des Berlinerblau's aus thierischen Substanzen.

Immer bildet sich, wenn man Ammoniakgas auf ein in einer eisernen Röhre bis zum Rothglühen erhitztes Gemenge von Kohlenstoff, Eisen und Kali leitet, Kaliumeisencyanür. Bei der nachherigen Behandlung dieses Gemenges mit Wasser erhielt ich eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren, dem Ansäuern mit Schwefelsäure und dem Mengen mit schwefelsaurem Eisenoxyd mir einen schönen blauen Niederschlag gab.

Die gewöhnliche Art der Bereitung des Berlinerblau's durch Glühen thierischer Substanzen mit Kali und Eisen lässt also Vieles zu wünschen übrig, weil das Ammoniak grossentheils der Einwirkung des Kali's, des Eisens und der Kohle entgeht.

Diese Betrachtungen liessen mich die Bereitung des Berlinerblau's durch Zersetzung der von der Destillation der Knochen herrührenden flüchtigen Producte versuchen, und dieses Verfahren gab mir Resultate, welche mich hoffen liessen, dass es in der Praxis ausgezeichnete Vortheile darbieten wird.

Ein Kilogr. an der Luft getrockneter Knochen wurde allmählig in einer gusseisernen Retorte erhitzt. Die flüchtigen Producte wurden in eine bis zum Rothglühen erhitzte eiserne

Röhre geleitet. Diese Röhre enthielt ein Gemenge von Kohle und Eisenfeilspänen, das mit einer starken Kalilösung angefeuchtet war.

Die flüchtigen Producte begaben sich nachher in einen Kühlapparat, welcher die Bestimmung hat, den Theer zu verdichten, nachher in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, welches das unzersetzte Ammoniak absorbirte, von da in eine Kali enthaltende und zur Absorption der Kohlensäure bestimmte Röhre, und endlich in ein Gasometer.

Ich erhielt auf diese Weise 640 Gr. thierische Kohle. In der Röhre befand sich eine Gemenge, das mit Wasser behandelt wurde, und die Auflösung gab mir nach dem Filtriren, Ansäuern und nachherigen Fällen vermittelst eines Eisensalzes 0,86 Gr. schönes Berlinerblau. Endlich sammelte ich in dem Gasometer 126 Liter Gas.

Das auf diese Weise erhaltene Gas enthielt kein Ammoniak mehr, färbte rothes Lakmuspapier nicht blau, hatte weniger Geruch als das Steinkohlengas, verbreitete beim Verbrennen keinen Geruch, gab aber auch wenig Licht. Bei einem andern Versuche erhielt ich ein Gas von einer ziemlich befriedigenden Leuchtkraft, weil eine Röhre mit diesem Gase zweimal so viel Licht gab als eine von den Kerzen, von welchen vier auf das Pfund gehen. Dieser Unterschied hängt ohne Zweifel davon ab, dass bei der ersten Operation die Retorte und die Röhre wärmer waren; auch hat sie weit kürzere Zeit gedauert.

Offenbar wird man durch dieses Verfahren gerade eben so viel thierische Kohle als durch die jetzt angewandten Verfahrungsarten erhalten und mehr Berlinerblau oder Kaliumeisencyanür gewinnen, welche nicht so hoch zu stehen kommen, wenn man sich für das Gemenge von Kohle, Eisen und Kali erhitzter gusseiserner Cylinder bedient und wenn man eine ziemlich beträchtliche Menge von Dampf hindurchleitet, um das ganze Kali zu benutzen.

Die Ammoniaksalze sind nicht sehr gefärbt, weil fast die ganze Menge des Theeres in der Röhre zersetzt wird, und sie könnten als Dünger dienen, ohne dass man nöthig hat, sie einer weitern Behandlung zu unterwerfen.

Bei ununterbrochener Fabrication kann der zur Bildung des

Kaliumeisencyanürs bestimmte Cylinder in denselben Ofen gebracht werden, worin sich die zur Fabrication der thierischen Kohle bestimmten Retorten befinden. Man braucht blos die Retorten mit einem kleinen Gefässe in Verbindung zu bringen, welches mit dem bei der Fabrication des Steinkohlengases angewandten Aehnlichkeit hat, und von da würden sich die Gase und Dämpfe in die Kohle, Eisen und Kali enthaltende Retorte begeben. Die flüchtigen Producte strömten nachher in zwei Apparate, von denen der eine zur Sammlung des Theeres, der andere zum Auffangen des unzersetzten Ammoniaks bestimmt ist, und endlich würde man sie in den Ofen, oder auch wohl in den Kalkreinigungsapparat und ein Gasometer leiten, denn die Gase könnten in vielen Fällen mit Erfolg zur Beleuchtung angewandt werden.

Dieses Verfahren würde für das Publicum ausgezeichnete Vortheile darbieten, dadurch, dass die Fabriken der thierischen Kohle fast keinen übeln Geruch mehr verbreiteten und dass sie dem Ackerbaue Ammoniaksalze zu niedrigem Preise darböten, indem es gestatten wird, einen Theil der thierischen Substanzen zu verwenden, den heut zu Tage die Fabriken des Berlinerblau's verbrauchen.

IX.

Zusammensetzung der zu Montfaucon fabricirten Poudrette.

Von

JACQUEMART.

(*Annal. de chim. et de phys. Mars 1843. p. 378.*)

Die Probe wurde im Monat März 1833 von einem Haufen genommen, der zum Verkaufe bereitet worden war.

1) Die Poudrette ist eine braune Substanz, an der man einige weisse Puncte unterscheidet, welche efflorescirende Salzsubstanzen zu sein scheinen. Sie verbreitete einen brenzlichen, aber nicht sehr merklichen Geruch. Sie ist feucht und fett anzufühlen. Auch zeigt sie sich in Gestalt kleiner Klümpchen von

der Grösse einer Haselnuss und kann durch Druck compact werden, wie es mit einer thonartigen Substanz der Fall ist.

2) Die Poudrette gab bei mehrmaligem Wägen das Gewicht des Liters zu 650 bis 670 Gr.

Bestimmungen der Menge von trockner Substanz und von alkalischem Wasser.

3) 335 Gr. oder ½ Litre Poudrette wurden in eine gläserne Retorte gebracht, die mit einem in kaltes Wasser tauchenden Ballon in Verbindung stand. An den Ballon war eine in Wasser tauchende Röhre angefügt. Die Retorte wurde auf ein Sandbad gebracht. Fünfzehn Stunden wurde eine Temperatur von 250 bis 300° unterhalten. Während der Destillation entwickelte sich keine Gasblase, was anzeigt, dass keine Zersetzung stattgefunden hat. Nur einige Tropfen eines brenzlichen Oels, das den Geruch der Poudrette besass, destillirten über.

(A)	Die überdestillirte Flüssigkeit wog	176 Gr. od.	52,8 p. C.
	die trockne Substanz wog	157 - -	47,1 - -
		333	99,9.

In der überdestillirten Flüssigkeit enthaltenes Alkali.

4) Die Flüssigkeit A besitzt einen sehr starken Ammoniakgeruch. Wird sie mit sehr verdünnter, dem Gehalte nach bestimmter Schwefelsäure gesättigt, so findet gleich vom Anfange der Sättigung an ein lebhaftes Aufbrausen statt, was vermuthen liess, dass sie nur kohlensaures und kein freies Alkali enthält. Diese Flüssigkeit enthält 10,7 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, oder 3,2 p. C. von dem Gewichte der Poudrette und ungefähr 6 p. C. von dem Gewichte der destillirten Flüssigkeit.

Fertig gebildete Ammoniaksalze in der Poudrette.

5) Dieser Versuch gab nicht die den Ammoniaksalzen entsprechende Menge von Ammoniak, wie z. B. die in der Poudrette enthaltenen schwefelsauren, phosphorsauren, salzsauren Salze u. s. w. Um sie zu bestimmen, wurden 40 Gr. von der getrockneten Poudrette mit 20 Gr. kohlensaurem Natron und

einer bestimmten Menge Wasser in eine gläserne Retorte gebracht, von der diese Substanzen nur einen geringen Theil einnahmen. Es wurde langsam destillirt. Die gesammelte Flüssigkeit enthielt nach dem Sättigen mit dem Gehalte nach bestimmter Schwefelsäure 0,42 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, oder 0,49 p. C. von der frischen Poudrette.

Daher stellen die in der Poudrette fertig gebildeten Ammoniaksalze, von denen 7/8 kohlensaures Salz sind, 3,9 p. C. von dem Gewichte der Poudrette dar, bei der Annahme, dass alle diese Salze in krystallisirtes schwefelsaures Salz umgewandelt sind.

Dieser Versuch wurde wiederholt, indem 200 Gr. Poudrette mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron direct behandelt, destillirt und bis zur Trockne abgedampft wurden. Die destillirte Flüssigkeit gab nach dem Sättigen mit dem Gehalte nach bestimmter Schwefelsäure 6,7 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, oder 3,4 p. C. von dem Gewichte der Poudrette, Mittel 3,6 p. C.

Glühen der Poudrette.

6) Um das in den thierischen Substanzen der Poudrette enthaltene Ammoniak zu erhalten, wurde diese Substanz bis zum Rothglühen erhitzt und die Operation bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortgesetzt, obwohl die Temperatur gesteigert wurde. Ich überzeugte mich bei jedem Versuche, dass die Retorte nicht gesprungen war. Die Retorte von Steingut stand, vermittelst einer Ansatzröhre, mit einem in Wasser tauchenden Ballon in Verbindung. Eine an den Ballon angefügte Sicherheitsröhre tauchte in ein Gefäss, das eine 3,4 Gr. krystallisirten schwefelsauren Ammoniaks entsprechende saure Auflösung enthielt.

Nach jeder Operation wurde der Apparat dann erst auseinander genommen, als er völlig kalt geworden war, damit die Kohle keine Veränderung erleide. Die Operation wurde mit 100 Gr. vorgenommen.

Die Producte der Destillation sind:

1) ein kohliger Rückstand;

2) eine alkalische Flüssigkeit, auf der eine geringe Menge von einem braunen Oele schwimmt, welches den Geruch der Poudrette besitzt;

3) Gas.

Der kohlige Rückstand wurde gewogen, nachher geröstet und von Neuem gewogen. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gesättigt, nachher in Alaun umgewandelt, um das Ammoniak besser bestimmen zu können, denn während der Destillation hätten sich andere Salze als kohlensaures Salz bilden können.

Kohliger Rückstand	29,5	oder	29,5
alkalische Flüssigkeit	58,0	-	59,8
flüchtiger Theil	12,5	-	10,7
	100,0		100,0.

Oder:

Kohle	4,0	-	4,0
Asche	25,5	-	25,5
alkalische Flüssigkeit	58,0	-	59,8
flüchtiger Theil	12,5	-	10,7
	100,0		100,0.

Da die Poudrette 52,5 alkalisches Wasser enthält, so sieht man, dass die thierischen Substanzen nur 5,5 Gr. und 7,3 Gr. Flüssigkeit erzeugt haben, wodurch das Gewicht der thierischen Substanz auf 22 p. C. ohne die Asche gebracht wird.

Ammoniakgehalt der Poudrette.

7) Die 58 Gr. alkalische Flüssigkeit wurden mit einer 6,4 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak darstellenden Menge von Säure gesättigt und erzeugten 48 Gr. Alaun. (Die angewandte Säure entsprach nur 43,6 Gr. Alaun.)

Die 59,8 Gr. alkalische Flüssigkeit wurden mit einer 5,75 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak darstellenden Menge von Säure gesättigt und erzeugten 44 Gr. Alaun. (Die angewandte Säure entsprach nur 39 Gr. Alaun.)

Hieraus folgt, dass $^{11}/_{12}$ oder $^{10}/_{11}$ von dem erhaltenen Ammoniak als kohlensaures Salz oder Alkali vorhanden sind.

Man sieht daher, dass die Poudrette beim Zersetzen durch

thglühhitze 46 Gr. Alaun entsprechendes Ammoniak giebt, er 6,86 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, d. h. 36 p. C. von der frischen Poudrette.

Wir haben weiter oben gesehen, dass die Poudrette an tig gebildeten Salzen, und besonders an kohlensaurem Salze, 6 p. C. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak enthielt. Daus würde hervorgehen, dass die thierischen Substanzen nur 26 p. C. von dem Gewichte der Poudrette an krystallisirtem hwefelsaurem Ammoniak erzeugen würden, d. h. dass unter n ganzen Ammoniakproducten, welche die Poudrette erzeugen nn, 53 p. C. als fertig gebildetes kohlensaures Salz vorkomen und 47 p. C. als organische Substanz.

8) Der kohlige Rückstand bestand aus 13,5 Gr. Kohle (ausenommen war die Oxydation der Asche) und aus 86,5 Gr. sche.

9) Die organischen Substanzen der Poudrette gaben auf 22 Gr. eser Substanzen 3,26 Gr. krystallisirten schwefelsauren Ammoaks entsprechendes Ammoniak, d. h. 15 p. C. ihres Gewichtes.

Anwendung der Poudrette.

10) Man säet auf jedes Hektare Land 18 bis 25 gehäufte ktoliter Poudrette, wovon das gehäufte Hektoliter etwa 78 logr. wiegt, oder im Ganzen 1400 bis 2000 Kilogr. auf das ktare, die enthalten:

1) an kohlensaurem Ammoniak = 50,4 bis 72 Kilogr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak,

2) an organischer Substanz = 45,6 - 65 Kilogr. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak

96,0 - 137 desselben.

1 Hektolitre Poudrette, 67 Kilogr., enthält = 4,59 Kilogr. ystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, wovon 2,43 als kohnsaures Salz.

Das gehäufte Hektolitre enthält $1/_{8}$ mehr.

X.
Analyse des kohlensauren Kalkes mit 5 Aeq. Wasser.

Von

BARRESWIL.

(*Journ. de pharm. et de chim. Avril 1843. p. 289.*)

In einer in den *Annales de Chimie et de Physique* veröffentlichten Abhandlung hat Pelouze die Zusammensetzung einer Verbindung von neutralem kohlensaurem Kalk mit 5 Aeq. Wasser angezeigt, welche sich aus einer dem Zutritte der Luft ausgesetzten Auflösung von Kalk in Zuckerwasser absetzt. Seitdem hat der Fürst von Salm Horstmar in den Annalen von Poggendorff ein an den inneren Wänden einer Kupferröhre abgesetztes analoges Salz beschrieben. Dieses Salz hat ihm bei der Analyse folgende Zahlen gegeben:

Kalk	29,54
Kohlensäure	18,40
Wasser	47,38
fremdartige Substanzen	3,38.

Berzelius, der in seinem Jahresberichte von 1837 von dieser Arbeit Rechenschaft giebt, ertheilt diesem Salze folgende Zusammensetzung:

$$2CaO\,CO_2\,6HO + 4CaO\,CO_2\,6HO$$

und setzt hinzu, wahrscheinlich sei diess auch die Formel für das Salz von Pelouze. Er stützt sich besonders darauf, dass Pelouze angiebt, der von ihm erhaltene kohlensaure Kalk hätte eine schwach alkalische Reaction auf das Lakmuspapier.

Zufolge einer Aufforderung Pelouze's wiederholte ich seine vorigen Versuche. Wie er, erhielt ich der Theorie sehr nahe kommende Zahlen, die keine andere als die von ihm gegebene Auslegung zulassen.

Wirklich gaben 100 Th. von wasserhaltigem kohlensaurem Kalk:

1)	51,47	trocknen	kohlensauren	Kalk,
2)	51,48	—	—	—
3)	51,39	—	—	—
4)	50,89	—	—	—

Die Theorie giebt 52,87 an. Dieser Unterschied rührt von der Unmöglichkeit her, den kohlensauren Kalk völlig zu waschen und zu trocknen, ohne dass er Krystallwasser verliert. Es war mir übrigens unmöglich, ein Exemplar zu finden, das nach dem Glühen nicht auf Lakmuspapier reagirte und zwar ungeachtet zahlreicher Waschungen mit vielem Wasser. Ich wurde so veranlasst, zu untersuchen, ob die neutralen kohlensauren Kalksalze das rothe Lakmuspapier wirklich nicht bläuen. Ich stellte nach einander Versuche an mit dem künstlich bereiteten kohlensauren Kalke, der gewaschenen Kreide, dem isländischen Spathe, endlich mit Marmor. Alle diese Varietäten des kohlensauren Kalkes haben die Lakmustinctur und das Lakmuspapier, wenn sie durch eine Säure geröthet waren, gebläuet.

XI.

Neue Analysen des Cymophans von Haddam.

Von

A. DAMOUR.

(*Ann. de chim. et de phys. Février 1843. p. 173.*)

Ich hatte die Analyse des Cymophans angefangen, ehe aus *Bd. LVI.* der *Annalen von Poggendorff* die neuen Arbeiten von Awdejew über die Zusammensetzung dieses Minerals und über die Bestimmung des Atomgewichtes der Beryllerde zu Paris bekannt wurden. Nachdem ich die interessante Abhandlung von Awdejew gelesen hatte, so würde ich auf die Fortsetzung meiner Untersuchungen Verzicht geleistet haben, wenn ich nicht bemerkt hätte, dass die in dieser Abhandlung aufgeführten Analysen blos die Cymophane von Brasilien und Sibirien beträfen. Um die Untersuchung einer so merkwürdigen Mineralspecies fortzusetzen, schien es mir nicht unnütz, die Zusammensetzung des Cymophans von Haddam zu untersuchen, welcher sich in den Urgebirgen von Connecticut in ziemlich bestimmten Krystallen zeigt.

Ich stellte daher drei Analysen dieser Substanz an mit Exemplaren, die von einem der *École de Mines* gehörigen grossen Granitstücke abgetrennt worden waren. Diese Analysen

gaben mir Resultate, die mit den von Awdejew erhaltenen beinahe übereinstimmen.

Ich stellte die Analyse jedesmal mit 4 bis 5 Decigrammen Substanz an.

Um die Beimengung von Kieselerde zu vermeiden, welche die Anwendung eines Achatmörsers hätte herbeiführen können, pulverte ich das Mineral in einem Stahlmörser. Das Pulver wurde in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, sorgfältig gewaschen, um das von dem Mörser abgetrennte Eisen zu entfernen, endlich getrocknet und gewogen.

Ich schmolz es nachher in einem Platintiegel bei beginnender Rothglühhitze mit seinem 6fachen Gewicht von frisch bereitetem doppelt-schwefelsaurem Kali. Nach einer halben Stunde war das Mineral vollständig geschmolzen und zersetzt.

Die Masse wurde in siedendem Wasser aufgelöst und filtrirt. Es blieben nur unbedeutende Theilchen von glimmerartigen oder quarzigen Substanzen zurück, welche von einer zufälligen Beimengung herrührten.

Die klare Auflösung wurde mit Ammoniak gesättigt. Die Thonerde, Beryllerde und das Eisenoxyd wurden auf diese Weise gefällt und aus dem zu ihrer Auflösung angewandten doppelt-schwefelsauren Kali abgeschieden.

Um die Thonerde und das Eisenoxyd von der Beryllerde zu trennen, hatte ich das erste Mal diese drei Oxyde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die etwas saure Flüssigkeit in eine reichliche Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gebracht, welche die Thonerde und das Eisenoxyd fällte, aber die Beryllerde zurückhielt. Ich konnte aber durch diese Methode nicht über 12 p.C. Beryllerde erhalten.

Ich gab daher dieses Verfahren auf und nahm bei meinen Analysen meine Zuflucht zu dem von Awdejew angewandten Verfahren, welches darin besteht, die frisch gefällte und gewaschene Thonerde und Beryllerde in der Kälte in Aetzkali aufzulösen. Das Eisenoxyd wird auf folgende Weise abgeschieden. Man verdünnt die alkalische Flüssigkeit mit Wasser, lässt sie sieden, und die Beryllerde fällt in weissen Flocken nieder, die sich leicht waschen lassen. Die auf diese Weise erhaltene Beryllerde löst sich völlig in den Säuren und in dem kohlensauren Ammoniak im Ueberschusse auf.

Die in der alkalischen Flüssigkeit zurückgehaltene Thonerde wird durch die gewöhnlichen Mittel gefällt und gesammelt.

Das Eisenoxyd reisst, wie ich es bei jeder Operation bemerkt habe, eine beträchtliche Menge von Beryllerde mit sich nieder. Um sie davon abzuscheiden, löste ich die beiden Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem die Auflösung durch kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse gesättigt war, wurde das Eisen durch einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Beim Kochen der von dem Schwefeleisen abgeschiedenen Flüssigkeit setzte sich die Beryllerde ab. Nachdem ich sie gewaschen und bis zum Rothglühen erhitzt hatte, brachte ich sie zu der, die ich vorher erhalten hatte.

Folgendes sind die Resultate dreier Analysen:

	I.	II.	III.
Thonerde	0,7602	0,7434	0,7543
Beryllerde	0,1841	0,1903	0,1793
Eisenoxyd	0,0451	0,0353	0,0406
Sand	0,0049	0,0291	0,0096
	0,9943	0,9981	0,9838.

Sie geben im Mittel:

		Sauerstoff nach der neuen Formel der Beryllerde.	Sauerstoff nach der vormaligen Formel der Beryllerde.
Thonerde	0,7526		0,3515 6
Beryllerde	0,1846	0,3515 3	0,0575 1
Eisenoxyd	0,0403	0,1176 1	
Sand	0,0145		
	0,9920.		

Da ich keine Methode kenne, welche die Oxydationsstufe des Eisens bei Mineralien, die sich durch Säuren nicht angreifen lassen, direct bestimmt, so liess ich die Frage unentschieden, ob das Eisenoxyd in dem Cymophan als der Thonerde isomorphes Eisenoxyd oder als Eisenoxydul sich befindet.

Die Analysen von Awdejew hatten schon bewiesen, dass, da der Cymophan keine Kieselerde in verbundenem Zustande enthält, er wesentlich aus Thonerde und Beryllerde besteht. Jetzt sieht man, wenn man das Verhältniss zwischen diesen beiden Erden nach der neuen Formel der Beryllerde ($\dot{G}$), welche als isomorph mit den Basen von 1 At. Sauerstoff betrachtet wird,

untersucht, dass die vorher angeführten Analysen mit einander übereinstimmen, so dass der Cymophan in die Gruppe der Mineralien gestellt werden muss, die durch die allgemeine Formel $\dot{r}\dddot{R}$ dargestellt werden und welche begreift: den Spinell, den Pleonast, den Gahnit, den Dysluit, den Magneteisenstein und den Franklinit. Nun krystallisiren aber alle diese Mineralien ohne Ausnahme in regelmässigen Octaëdern, welche Krystallform mit der des Cymophans unverträglich ist.

Wenn man die frühere Formel der Beryllerde ($\dddot{G}$) annimmt, nach der sie mit der Thonerde als isomorph betrachtet wird, so findet man fast das Verhältniss 1:6, und die Resultate, welche die Analyse und die krystallographische Untersuchung geben, stimmen überein. Man sieht indessen, dass die Versuche von Awdejew über die Beryllerde und ihre verschiedenen Salze, welche, wie es scheint, mit grosser Sorgfalt angestellt wurden, der Meinung entgegen sind, dass diese Erde mit der Thonerde isomorph ist. Es entsteht daher die Frage, ob der Cymophan, wie der Arragonit, ein neues Beispiel von Dimorphismus ist, oder ob die Ausnahme, die er zu machen scheint, daher rührt, dass die Eigenschaften seiner Elemente uns nicht völlig bekannt sind. Da ich diese Frage nicht beantworten kann, so unterwerfe ich sie der Beurtheilung der Mineralogen.

XII.

Ueber das Aventuringlas.

(Auszug aus einem Briefe von Barreswil an Frémy.)

(Journ. de pharm. et de chim. Avril 1843. p. 291.)

Wöhler *(Annalen der Pharmacie)* hat angegeben, dass die Flitter von metallischem Aussehen, die in dem Aventuringlase glänzen, aus kleinen Krystallen von reinem Kupfer bestehen. Eine von mir in Gesellschaft mit Hrn. von Yvregnoff vorgenommene Arbeit über den Aventurin hat die Richtigkeit dieser Behauptung bestätigt.

Wenn man den Aventurin in einem Achatmörser in ein unfühlbares Pulver verwandelt und dieses Pulver in demselben Mörser schlämmt, so scheidet man den grössten Theil des Gla-

ses ab und die Flitter bleiben auf dem Boden des Mörsers zurück. Diese abgeschiedenen Flitter zeigen alle Eigenschaften des reinen Kupfers. Daher lassen sie sich durch den Hammer platt schlagen, ohne gepulvert zu werden, und lösen sich in Quecksilber auf u. s. w.

XIII.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kupferoxydsalze.

Von

A. VOGEL sen. in München.

Bei Anstellung meiner Versuche über das Reductionsvermögen der schwefligen Säure auf einige Metalloxyde glaubte ich der sichern Meinung sein zu dürfen, dass das schwefelsaure Kupferoxyd durch schweflige Säure zum Theil in Oxydulsalz verwandelt werde, ohne jedoch hierüber in neuerer Zeit directe Versuche angestellt zu haben; nur aus früher gemachten Beobachtungen schwebte mir diese Thatsache noch im Gedächtnisse vor. Nun ist aber im Laufe dieses Jahres von Berthier in einer Abhandlung die Meinung ausgesprochen worden, dass die Kupferoxydsalze in ihren Auflösungen weder in der Kälte, noch in der Wärme von schwefliger Säure eine Reduction erleiden*), eine Autorität, welche mich veranlasste, auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen.

Ich war zu jenem Schluss einer theilweisen Reduction des Kupferoxyds dadurch verleitet worden, dass, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd unter Zusatz von schwefliger Säure schwach erwärmt, ohne die letztere ganz zu verflüchtigen, in den Auflösungen nun durch eine geringe Menge von kaustischem Kali nicht mehr blaue, sondern gelbe Niederschläge entstehen. Es wird freilich durch anhaltendes Erwärmen der schwefelsauren und salpetersauren Kupferoxydauflösungen mit schwefliger Säure kein rothbrauner Niederschlag von Kupferoxydul gebildet, aber wohl nur aus dem Grunde, weil

---

*) S. *Ann. de chim. et de phys. 1843. Tom. VII. p. 80* u. dies. Journ. B. XXIX. 73.

die Gegenwart der frei gewordenen Säure die Entstehung derselben nicht gestattet. Um dieses muthmaassliche Hinderniss zu vermeiden, bediente ich mich eines Kupferoxydsalzes, wobei der angegebene Fall nicht zu befürchten war. Ich brachte nämlich frisch niedergeschlagenes, schwach getrocknetes kohlensaures Kupferoxydhydrat mit schwefliger Säure zusammen, wodurch sich das grüne Pulver unter Aufbrausen schnell auflöste. Bei schwachem Erwärmen der Flüssigkeit setzte sich ein grosser Theil des Kupfers als braunrothes Oxydul zu Boden und in der Auflösung befand sich nur noch sehr wenig Kupfer. Diese Reduction des kohlensauren Kupferoxyds auf Oxydul geht auch vor sich, obgleich schwieriger, mit dem in der Natur vorkommenden kohlensauren Kupferoxydhydrat. Wird nämlich die fein geriebene Kupferlasur von Chessy mit schwefliger Säure erwärmt, so löst sie sich zum Theil auf unter Aufbrausen, und statt des angewandten blauen Pulvers bleibt ein braunrothes Kupferoxydul zurück. Da nun in diesen beiden Fällen die Kohlensäure entwichen und kein grosser Ueberschuss von schwefliger Säure angewandt war, so konnte das rothbraune Kupferoxydul unter diesen Umständen leicht abgeschieden und auch in diesem Zustande erhalten werden, indem sich die vom Kupferoxyd abgeschiedene Säure entwickelt und deshalb auf das gebildete Oxydul keinen Einfluss mehr ausüben konnte. Eine Reduction des kohlensauren Kupferoxyds auf rothes Kupferoxydul ist übrigens auch schon von Berthier wahrgenommen worden. Aus dem nämlichen Grunde entsteht durch Erwärmen des arseniksauren und phosphorsauren Kupfers mit schwefliger Säure kein rothbrauner Niederschlag, weil die frei werdenden energischen Säuren des Arseniks und Phosphors die Bildung desselben nicht gestatten; es werden aber die Auflösungen des arseniksauren und phosphorsauren Kupfers in schwefliger Säure durch kaustische Alkalien gelb gefällt. Berthier hat indessen das arseniksaure und phosphorsaure Kupfer durch Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak auf rothes Kupferoxydul zurückgeführt, ein Salz, welches ich bei meinen Versuchen nicht in Anwendung gebracht habe. Erwärmt man hingegen arsenigsaures Kupfer mit schwefliger Säure, so entsteht sogleich das rothbraune Kupferoxydul, welches hier von der frei gewordenen schwachen arsenigen Säure nicht aufgelöst wird. Dass die arsenige Säure

selbst durch schweflige Säure keine Reduction erleidet, davon habe ich mich zu überzeugen Gelegenheit genommen.

In meiner früher mitgetheilten Abhandlung habe ich schon erwähnt *), dass das essigsaure Kupferoxyd in seiner Auflösung sehr leicht und schnell durch schweflige Säure auf Kupferoxydul reducirt wird. Die bei dieser Zersetzung des Kupfersalzes frei werdende Essigsäure, welche sich beim Kochen auch zum Theil verflüchtigt, wirkt nicht sehr auflösend auf das sich bildende Kupferoxydul.

Auch das ameisensaure Kupfer, welches man mit schwefliger Säure erwärmt, wird auf die Weise reducirt, dass sich rothbraunes Kupferoxydul aus der Auflösung absetzt. Eben so wird aus einer Auflösung des Kupferoxyds in Ammoniak durch einen Zusatz von schwefliger Säure fast alles Oxyd als rothbraunes Oxydul, mit etwas schwefliger Säure verbunden, abgeschieden.

Aus den angeführten Versuchen glaube ich schliessen zu dürfen, dass alle Kupferoxydsalze durch schweflige Säure auf Oxydul zurückgeführt werden, und dass sich das rothbraune Oxydul nur in dem Falle in Pulverform abscheidet, wenn das Oxyd nicht mit einer sehr energischen Säure verbunden war.

XIV.

Ueber den Farbstoff des Peganum Harmala.

Von

DANIEL DOLLFUS Sohn u. HEINR. SCHLUMBERGER.

(Bericht an die *Société industrielle de Mulhouse.*)

(*Bulletin de la Société industr. de Mulhouse. No. 80. 1843. p. 541.*)

Hr. Spörlin zu Vienne hatte vor einiger Zeit eine geringe Menge von Farbstoff, der aus *Peganum Harmala* ausgezogen worden war, unter Begleitung von Proben von Wolle und Seide, die mit diesem Farbstoffe gefärbt worden waren, eingesandt. Diese Proben besassen ein schönes Roth, und der Farbstoff hatte die Gestalt eines braunen Pulvers. Dieser Farbstoff wurde dem

---

*) S. dieses Journ. B. XXIX. 280.

chemischen Comité zugestellt, der uns beauftragt hat, ihn hinsichtlich seines Färbevermögens zu untersuchen und darüber zu berichten.

Vergebens suchten wir die von Spörlin eingesandte Substanz zu benutzen. Alle von uns mit ihr zu dem Zwecke unternommenen Versuche, sie auf die verschiedenen Gewebe zu fixiren, sind fruchtlos gewesen. Unlöslich in Wasser, Alkohol braungelb färbend, gab sie an die Seide, die Wolle oder die Baumwolle keinen Farbstoff ab.

Da wir mit der uns zugestellten Substanz nur negative Resultate erhalten hatten, so suchten wir sie aus dem Samen des *Peganum Harmala* selbst auszuziehen.

In dem *Institut* vom 28. Januar 1841 steht ein kurzer Artikel, in dem Hr. Fritzsche angiebt, den rothen Farbstoff durch Behandlung des Samens von *Peganum Harmala* mit Weingeist erhalten zu haben.

Die von uns angestellten Versuche haben uns bewiesen, dass der rothe Farbstoff sich in dem Samen nicht fertig gebildet vorfindet, und dass er sich nur darin unter dem Einflusse eigenthümlicher Agentien oder unter bestimmten Umständen der Temperatur und Feuchtigkeit entwickelt. Diese rothe Substanz scheint von einer in Wasser löslichen gelben begleitet zu sein.

Der Samen, mit dem wir die Operation vornahmen, war von dem vor bereits zwei Jahren von Herrn Mirbel aus dem *Jardin de plantes* zu Paris eingesandten. Behandelt mit Alkohol nach den Angaben von Fritzsche, gab er uns in der Wärme und in der Kälte nur eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit. Mit Aether und Wasser waren die Resultate analog. Diese verschiedenen Thatsachen leiteten uns auf den Schluss, dass eine weingeistige Behandlung allein nicht hinreichte, um den rothen Farbstoff zu entwickeln. Eine Reihe darauf zu demselben Zwecke mit dem Samen vorgenommener Versuche, welcher eben daher, aber unter anderen Umständen gelassen worden war als der vorige, gaben uns weit befriedigendere Resultate, obwohl sie noch manches zu wünschen übrig liessen. Alkohol nahm nach zwei Tagen eine ziemlich intensive rothbraune Farbe an, während Wasser, warmes oder kaltes, nur noch eine gelbe Substanz entzog. Diese mit demselben, aber unter verschiedenen Umständen aufbewahrten Samen erhaltenen verschiedenen Resul-

tate veranlassten uns, mit diesem eine Reihe von Versuchen vorzunehmen, von denen wir die hauptsächlichsten sogleich angeben wollen.

Der gepulverte, angefeuchtete, drei Tage hindurch der Luft ausgesetzte und nachher mit Alkohol behandelte Samen gab uns eine Flüssigkeit, die gelb gefärbt war und durch ihre Intensität ein merkwürdiges Phänomen zeigte. Zwischen das Licht und das Auge gebracht, schien sie gelb. In jeder andern Stellung hatte sie eine sehr bestimmte grüne Farbe. Diese Sonderbarkeit wiederholte sich jedesmal, wenn der zum Abgeben des Farbstoffes geeignete Samen mit Wasser oder Alkohol zusammengebracht wurde. Allmählig nahm die weingeistige Flüssigkeit, die anfangs gelb war, nach fünftägigem Einweichen eine ziemlich intensive rothbraune Farbe an.

Dieselben Körner, angefeuchtet und drei Tage hindurch an einen warmen und feuchten Ort gestellt, gaben uns eine Flüssigkeit von intensiverer Farbe als die vorige, die nach zweitägigem Einweichen in Weingeist schon merklich war.

Drei Tage hindurch mit Bierhefe zusammengebracht und mit Alkohol behandelt, gaben uns die Körner eine röthere und schon nach einigen Stunden gefärbte Flüssigkeit. Diese letztere Flüssigkeit, in der Kälte abgedampft, gab als Rückstand eine rothe, etwas gelbliche Substanz von harziger Consistenz. Beim Abdampfen in der Wärme war die Farbe mehr rothbraun.

Die mit Hülfe dieser verschiedenen, in der Wärme oder Kälte abgedampften und mit Wasser verdünnten Flüssigkeiten angestellten Färbeversuche gaben nur röthliche oder braune Nüancen, die sehr weit von den zugesandten Proben entfernt waren.

Nachdem wir dagegen den Samen mit Wasser, das etwas ammoniakhaltig war, angefeuchtet und nachher nach zwei Tagen mit Alkohol behandelt hatten, so gab uns diess nach demselben Zeitraume eine Flüssigkeit von einem weit reineren Roth als die vorigen. Färbeversuche, die mit dem von dem Abdampfen dieser weingeistigen Flüssigkeit herrührenden Rückstande angestellt worden waren, gaben uns lebhaftere und reinere Nüancen als die, welche wir durch unsere vorigen Versuche erhalten hatten, und als die Vienner Proben besassen.

Die gepulverten und mit Ammoniak, wie wir oben angegeben haben, behandelten Körner unterwarfen wir zu dem Zwecke verschiedenen Operationen, um den Farbstoff auf die einfachste und bequemste Art daraus auszuziehen.

Die Körner, nach der Behandlung mit Ammoniak zwei Tage hindurch in kaltem Wasser eingeweicht, färben diese Flüssigkeit etwas gelb. Diese Flüssigkeit, in der Wärme oder in der Kälte abgedampft, giebt einen Rückstand von gelblich-brauner Farbe und gummiartiger Beschaffenheit, aus welchem Alkohol keine Spur von rothem Farbstoffe entwickelt. Ammoniak erzeugt darin einen braungelben, in einer grossen Menge von Wasser löslichen Niederschlag. Chlorzinn bewirkt darin einen in einem Ueberschusse des Chlorürs löslichen Niederschlag. Schwefelsäure färbt ihn goldgelb, welches in wenigen Augenblicken in's Olivenfarbige übergeht. Beim Glühen entwickelt sich Ammoniak. Der zum Färben angewandte Rückstand gab uns eine Nüance von Nankingelb, welches der Einwirkung der Luft und der Sonnenstrahlen widerstand.

Die Behandlung der Körner mit siedendem Wasser gab uns dieselben Resultate. Nachdem wir die Körner in der Kälte oder in der Wärme eingeweicht hatten, behandelten wir dieselben mit Alkohol, der selbst nach 15tägigem Einweichen keine Spur von rothem Farbstoffe aufnahm.

Einer Behandlung mit heissem Alkohol unterworfen, färbten die Körner nach dem Zusammenbringen mit Ammoniak den Alkohol roth, das aber mehr bräunlich als das war, welches wir mit kaltem Alkohol erhalten hatten. Der Rückstand war nach dem Abdampfen fett, harzig und besass ein sehr mattes Rothbraun. Zum Färben angewandt, gab er uns Nüancen, die weit von denen entfernt waren, welche wir später durch Behandlung mit Alkohol in der Kälte erhalten haben. Als derselbe nach dem Alkohol mit Wasser behandelt worden war, gab er uns gelb gefärbte Flüssigkeiten, welche fast dieselben Eigenschaften zeigten wie die, welche wir vorher erhalten hatten, ohne die Körner mit Alkohol zu behandeln.

Die mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Körner nahmen nach der Behandlung mit kaltem Alkohol nach einer oder zwei Stunden eine schöne, sehr intensive rothe Farbe an. Mit dieser Flüssigkeit haben wir die Versuche angestellt, die wir erwähnen

wollen, sowohl in Beziehung auf das Färben, als zu dem Zwecke, die Eigenschaften derselben zu bestimmen.

Nachdem es uns gelungen war, in dem Samen den Farbstoff zu entwickeln, so blieb uns noch die Menge dieser Substanz, welche er geben kann, zu bestimmen übrig. Wir mussten das angemessenste Mittel aufsuchen, um ihn abzuscheiden und seine Eigenschaften zu untersuchen, und endlich sehen, welches die Umstände sind, unter denen er sich am besten auf den Zeugen fixirt. Diese Fragen sind noch nicht ganz aufgelöst, und eine zweite Arbeit, welche wir vornehmen wollen, wird ihre Auflösung befördern, so gut wir können.

Um die Menge des Farbstoffes zu erkennen, welche die Samenkörner von *Peganum Harmala* geben können, haben wir 70 Gr. derselben gepulvert, mit 10 Gr. Wasser und 5 Gr. Ammoniak angefeuchtet. Nach vier Tagen haben wir sie mit einem halben Litre Alkohol zusammengebracht, welcher anfangs eine gelbe, nachher nach zwei Tagen eine sehr dunkelrothe Farbe annahm. Nach einem zweitägigen Beisammensein wurde der Alkohol entfernt und bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Dieser Rückstand betrug 7,19 Gr. Eine neue Menge von Alkohol (1 Litre), mit den Körnern zusammengebracht, nahm eine rothe Farbe an, die etwas reiner als die erstere war. Nach 36stündigem Einweichen wurde der Alkohol abgegossen und durch ein halbes Litre neuen ersetzt. Nach langsamem Abdampfen liess die zweite Flüssigkeit einen Rückstand von 2,62 Gr. Das dritte Einweichen gab einen Rückstand von 0,40 Gr., im Ganzen 11,21 Gr. oder 16 p.C. Farbstoff.

Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff ist, wie wir schon gesagt haben, nicht ganz rein, er hält noch eine gewisse Menge von gelbem Stoff zurück. Diese rothe Substanz ist nicht sehr löslich in Wasser, denn seine weingeistige Lösung fällt durch Zusetzen dieser Flüssigkeit nieder. Aether löst ihn auch nur sehr wenig auf. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf, wobei sie sich olivengelb färbt. Bei einer Dichtigkeit von 30° bis 40° B. löst sie ihn auf, ohne ihn zu verändern. Chlorzinn ist ohne Wirkung darauf. Essigsäure löst ihn in der Kälte auf, ohne ihn zu verändern. Die kohlensauren Alkalien im Ueberschusse lassen ihn in's Braune übergehen, ohne ihn aufzulösen.

Ammoniak fällt den rothen Farbstoff und löst den gelben Stoff auf. Bis 50° erhitzt, wird er braun, und bei der Temperatur des siedenden Wassers ist er völlig braun. Noch mehr erhitzt, verkohlt er völlig unter Entwickelung von Ammoniak und sehr intensiven braunen Dämpfen, die sich in Gestalt von dunklen Tröpfchen verdichten, ohne im geringsten zu krystallisiren. Dieser Farbstoff scheint von harziger Beschaffenheit und in den Körnern von einem gelben Farbstoffe begleitet zu sein, von gummiartiger Beschaffenheit, so wie von einer fetten Substanz.

Diesen rothen Farbstoff haben wir in ein wenig Alkohol aufgelöst, mit Wasser verdünnt und damit Färbeversuche gemacht. Diese Versuche wurden bei einer Temperatur von 25° bis 40° C. angestellt. Denn bei einer höhern Temperatur nehmen die Nüancen eine sehr bestimmte braune Farbe an.

Die Thonerde-, Eisen- oder Zinnbeizen absorbiren keinen Farbstoff und machen die Nüance durch ihre dazutretende eigenthümliche Farbe matt.

Baumwolle absorbirt wenig Farbstoff und färbt sich nur in sofern, als ein Ueberschuss dieses Stoffes vorhanden ist. Die Nüance ist um so schöner, je heller sie ist. Beim Färben in einem reichen Bade nimmt die Baumwolle eine bestimmte Weinhefenfarbe an. Ist dagegen das Bad nicht sehr reich, so nimmt sie eine Nüance von sehr reinem Rosenroth an. Dieses Färben kann in der Kälte vorgenommen werden, aber eine Temperatur von 25° bis 40° begünstigt die Fixirung der rothen Substanz. Von 50° bis zum Sieden werden die Nüancen matt und bräunlich. Wolle und Seide werden auf dieselbe Weise wie Baumwolle gefärbt und nehmen Nüancen an, welche von denen der letztern dadurch verschieden sind, dass sie dunkler werden können, ohne matt zu werden. Ihre Farbe wechselt von einer schönen Amaranthfarbe bis zum Hochrothen.

Ein Zusatz von Kreide beim Färben schadet der Lebhaftigkeit der Farbe. Seide und Wolle nehmen eine etwas röthlich-gelbe Nüance an. Einige Tropfen Ammoniak schaden beim Färben noch mehr, indem sie die Auflösung des Farbstoffes verhindern. Essigsäure macht die Nüance matt und schwächt sie.

Hinsichtlich der Dauerhaftigkeit dieser Färbungen haben wir folgende Thatsachen bemerkt. Die mit Peganum gefärbten

Gewebe verlieren, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, wie wir bereits gesagt haben, alle Spuren von Roth und gehen in's Gelbe über, und diese Farbe hat sich alsdann nach einem achttägigen Aussetzen an die Luft nicht verändert. Ein siedendes Seifebad entzieht den Geweben in wenig Minuten den Farbstoff. Bei 50° C. war die Nüance nach einer halben Stunde matt und merklich geschwächt. Durch Aetzkali von 2° B. und in der Kälte geht das Roth etwas in's Braune über. Ammoniak macht die Nüance dunkler und etwas brauner. Kohlensaure Alkalien äussern eine analoge, aber schwächere Einwirkung. Verdünnte Säuren äussern eine wenig merkliche Einwirkung auf diese Gewebe. Verdünnte Schwefelsäure von 2° B. macht das Roth ein wenig gelblich. Kleesäure wirkt auf dieselbe Art, aber schwächer. Chlorkalk entfärbt sie langsam. Gasförmiges Chlor entfärbt sie, aber weniger als die Krappfarben. Die Wärme hat ebenfalls eine entschiedene Wirkung auf diese Zeuge. Eine Probe geht beim Sieden im Wasser in's Braune über. Ein Stück mit Peganum gefärbtes Seidenzeug wird, wenn es über einer rothglühenden Kohle erhitzt wird, fast augenblicklich gelb.

Wir haben durch blosses Eintauchen die mit Farbstoff beladenen weingeistigen Flüssigkeiten auf die Gewebe aufzutragen gesucht. Seide und Wolle nahmen matte und gelbliche Nüancen an, welche von der Fixirung der gelben Substanz herrührten. Wiederholt angestellte Waschungen entzogen diese gelbe Substanz nicht, welche um so weniger merklich war, als die weingeistigen Flüssigkeiten von Auszügen herkamen, denen selbst eine grössere Anzahl von ähnlichen Auszügen vorausgegangen war. Baumwolle dagegen fixirte nur den rothen Farbstoff. Blosses Waschen mit Wasser nahm die nicht fixirte gelbe Substanz weg und liess auf dem Zeuge eine reine rosenrothe Farbe, wenn dieselbe im verdünnten Zustande ist. Ist sie concentrirt, so hat sie eine nicht so reine und etwas braunere Nüance.

Wir haben den in der Essigsäure aufgelösten rothen Farbstoff auf verschiedene Gewebe aufzutragen versucht. Die Resultate, welche uns diese Versuche gegeben haben, sind nicht so befriedigend wie die vorigen, sowohl hinsichtlich der Nüance, als der Intensität der Farben.

Wir hätten gewünscht, einige Versuche mit dem Samen von *Peganum Harmala* anstellen zu können, der in dem Garten der Gesellschaft gezogen worden war. Aber diese jetzt sehr kräftige Pflanze hatte im zweiten Jahre kaum einige Blüthen, und die wenigen Samenkörner, die sie im dritten Jahre hervorbrachte, wurden zum Aussäen gebraucht. Wir hoffen daher, später die Resultate verlegen zu können, welche die zu Mühlhausen eingeernteten Samenkörner geben werden.

XV.

Ueber die Einwirkung des Jods auf Brechweinstein.

Von

W. STEIN.

Preuss hat im XXIX. Bd. der *Ann. de Chim. et de Pharm. p. 214 f. f.* diese Einwirkung folgendermaassen beschrieben:

„Löst man 100 Gr. Brechweinstein in 2 Unzen destillirten Wassers und setzt dann der heissen Lösung Jod zu, so verschwindet dieses sehr bald und die Flüssigkeit bleibt dabei wasserhell, ganz so, als wenn man verdünnte Aetzlauge angewandt hätte. 34 Gr. Jod reichen zu diesem Versuche hin. Die völlig klare Flüssigkeit wird nach dem Erkalten etwas milchig, hat man aber mehr Jod, z. B. 50 Gr. zugesetzt, so bildet sich ein lebhaft orangefarbener Niederschlag u. s. w.“

„Das Verhalten des Jods zum Brechweinstein, hat in der That manches Ueberraschende, allein der Vorgang selbst ist einfach.“

„Lässt man die Flüssigkeit, die man erhält durch Lösen von 34 Gr. Jod und 100 Gr. Brechweinstein in 2 Unzen Wasser, erkalten, so setzt sie, nachdem sie etwa 12—15 Stunden gestanden, auf dem Boden und der Oberfläche der Flüssigkeit Flitter vom reinsten, dem metallischen Golde täuschend ähnlichen Ansehen ab. Erhitzt man diesen Körper, so wird er dadurch, dass er Jod entbindet, braun, und geht zuletzt in $Sb_2 O_3$ über. In Aetzlauge ist jener Stoff völlig und leicht löslich.“

„Chlorwasserstoffsäure färbt die Lösung dunkelbraun, beim Verdünnen aber wird sie klar und lässt dann Algarothpulver fallen. Vielleicht ist dieser Körper $Sb_2 J_5$?“

Die letzte Bemerkung veranlasste mich, eine nähere Untersuchung dieses Körpers vorzunehmen, weil die Bildung einer der Antimonsäure proportionalen *) Verbindung durch die Einwirkung von Jod auf Antimonoxyd nicht denkbar ist und der Vorgang mir nicht so einfach erschien.

Es ist sogar der sichtbare Vorgang nicht immer derselbe, wie er oben beschrieben wird; in den meisten Fällen sogar bleibt die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Jod nicht klar, sondern wird sehr stark weiss getrübt von sich ausscheidendem Antimonoxyd, welches sich als weisser Niederschlag absetzt und erst nach längerem Stehen in die gelbe Verbindung verwandelt. So habe ich es wenigstens bei öfterer Wiederholung des Versuches, mit einer einzigen Ausnahme, immer gefunden. In diesem Falle war die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Jod klar geblieben und hatte später einen geringen Niederschlag abgesetzt, der zwar, jedoch nur schwach, gelb gefärbt war, aber durch Auswaschen auf dem Filter vollkommen weiss wurde.

In den von Preuss angeführten Krystallen habe ich die Verbindung nur dann erhalten, wenn ich der Brechweinsteinlösung wenig freie Weinsteinsäure vor dem Zusatze des Jods beifügte; doch will ich nicht die Möglichkeit bestreiten, dass sie auch bei grossem Ueberschusse von Jod in diesem Zustande erhalten werden könne.

Ausser der gelben Verbindung erhält man sehr häufig auch eine zweite, von braunrother Farbe, die durch ihre viel grössere spec. Schwere ausgezeichnet ist und von welcher ich weiter unten noch einige Worte sagen werde.

---

*) Diese soll doch wohl durch diese Formel bezeichnet werden, obgleich es alsdann nach dem gewöhnlichen Gebrauche $Sb_2 J_{10}$ heissen müsste. Bei dem transitorischen Zustande, in welchem die Wissenschaft sich jetzt in Beziehung auf Bezeichnung der Doppelatome befindet, weiss man noch nicht recht, wie man es zu nehmen hat, wenn nicht besonders darauf aufmerksam gemacht wird.

Im Folgenden will ich nun die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der gelben Verbindung, so wie die Veränderung beschreiben, welche die Flüssigkeit erleidet, aus der sie präcipitirt worden ist, ferner die Zusammensetzung der braunrothen Substanz und einer durch Sublimation aus der gelben entstehenden Verbindung anführen, und dann mir erlauben, einige Betrachtungen über die Constitution des Brechweinsteins beizufügen.

Die Darstellung des gelben Körpers gelingt auf verschiedene Weise:

1) Nach der oben angeführten Vorschrift von Preuss.

2) Wenn in eine concentrirte Lösung von Brechweinstein, der man freie Weinsteinsäure zugefügt hat, eine alkoholische Lösung von Jod bis zum Ueberschusse gegeben wird. Man fügt die Jodlösung tropfenweise zu und fährt damit so lange fort, bis die Flüssigkeit nach kurzem Stehen sich nicht mehr entfärbt. Es scheidet sich alsdann nach einiger Zeit die Verbindung in goldglänzenden Flittern aus; da die Verbindung aber in freier Weinsteinsäure löslich ist, so bleibt davon um so mehr gelöst, je mehr Weinsteinsäure man vorher zugesetzt hatte.

3) Wenn man 1 Theil Jod mit 2 Theilen Brechweinstein und wenig kaltem Wasser zu einem Brei anrührt. Dabei findet keine Temperaturerhöhung statt; die Masse färbt sich gelb, das Wasser braun, und beim Erwärmen löst sich alles Jod vollständig auf.

Diese Methode ist die bequemste und sicherste, obgleich auch sie nicht ganz unfehlbar zu sein scheint. Einmal nämlich, als ein Freund mir die angegebene Mischung abwog und zusammenrieb, wurde nur sehr wenig und blos die braunrothe Verbindung erhalten.

4) Man kann auch anstatt des Brechweinsteins sich des Chlorantimons bedienen, dann muss man aber anstatt des freien Jods Jodnatrium oder Jodkalium anwenden, die Flüssigkeit zur Trockenheit abdampfen, wieder mit Wasser übergiessen und abdampfen, und diess einige Male wiederholen, weil man sonst entweder Nichts oder nur sehr wenig von der Verbindung erhalten wird. Ueberhaupt geht aber ihre Bildung auf diese Weise schwierig von Statten.

Farbe und äusseres Ansehen der Verbindung, sie sei krystallisirt oder nicht, sind denen des Jodbleies täuschend ähnlich. Der pulverige Niederschlag hat zwar manchmal einen schwachen Zug in das Orange, diess rührt aber, wie ich glaube, von einer geringen Beimengung der braunrothen Substanz her.

Durch Wasser wird sie partiell zersetzt, besonders durch heisses, indem sich eine rothbraune Verbindung im Wasser auflöst, welche sich auch in der Brechweinsteinlösung befindet, aus der die gelbe Substanz niedergeschlagen worden ist.

Von Salzsäure wird sie leicht und vollständig, unter bräunlicher Färbung der Flüssigkeit, gelöst. Die Lösung enthält freies Jod und liefert beim Abdampfen dieselbe rothbraune Verbindung, deren ich bei der Zersetzung durch Wasser Erwähnung gethan habe, und Chlorantimon. Durch Sättigung der freien Säure mittelst Alkali erhält man die ursprüngliche Verbindung nicht wieder; es entsteht nur eine Fällung von Antimonoxyd. In Weinsteinsäure und selbst in Weinstein löst sie sich, doch viel schwieriger als in Salzsäure, gleichfalls vollständig. Ich habe bei der Lösung in Weinsteinsäure jedesmal die Ausscheidung einer sehr geringen Menge schwärzlicher Flocken bemerkt, die sich nicht wie Jod verhielten und vielleicht metallisches Antimon waren, dessen Ausscheidung ich mir aber nicht erklären kann.

Von Salpetersäure wird sie unter Ausscheidung von Antimonoxyd zersetzt. Von sehr verdünnter Schwefelsäure wird sie, selbst in der Wärme, nicht augenscheinlich angegriffen.

Schwefelsäure von 1,75 wirkt in der Kälte nicht merklich darauf ein, beim Erwärmen vermindert sich aber die Menge der Substanz merklich und das Zurückbleibende hat eine braunrothe Farbe. Die Säure selbst wird nicht gefärbt und enthält Antimonoxyd gelöst.

In Kalilauge und Schwefelammonium ist sie vollkommen löslich.

Durch kohlensaures Natron wird sie unter Ausscheidung von Antimonoxyd zersetzt.

Die bei 100° getrocknete Substanz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. 0,319 wurden in einem Strome trockner Luft und im Wasserbade während einer Stunde erwärmt. Sie

hatten nur 0,0005 an Gewicht verloren. Im Chlorcalciumbade eben so lange erwärmt, fand kein Gewichtsverlust mehr statt.

In der Glasröhre erhitzt, bieten sich folgende Erscheinungen dar.

Es entweicht eine geringe Menge freies Jod, dann legt sich im vordern Theile der Röhre ein leicht flüchtiges Sublimat in Tropfen an, die von braunrother Farbe sind und beim Erkalten krystallinisch erstarren, indem die Farbe wenig lichter wird. Auf die Zusammensetzung dieser Substanz werde ich später zurückkommen. Hinter derselben legt sich ein ganz schwacher gelblicher Anflug von dem Anscheine nach unzersetzter Verbindung an und auf dem Boden der Röhre bleibt geschmolzenes Antimonoxyd zurück.

Zugleich ist im Anfange des Glühens immer ein brenzlich ätherischer Geruch bemerkbar, verschieden von dem der verbrennenden Weinsteinsäure.

Entwickelung von Sauerstoff kann, vielleicht in Folge dieser geringen Beimengung von organischer Substanz, nicht wahrgenommen werden, obgleich die Einwirkung der Salzsäure beweist, dass eine geringe Menge Jodsäure in der Verbindung enthalten sein muss.

Da die Verbindung durch Wasser theilweise sich zersetzt, so darf das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt und nur mit kaltem Wasser vorgenommen werden. Es zeigt aber der brenzliche Geruch beim Glühen und ein geringer jodkaliumhaltiger Rückstand, den man erhält, wenn die salzsaure Lösung der Substanz, nach Ausfällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff und Trennung desselben durch Filtriren, abgedampft wird, dass die Verbindung eine starke Flächenanziehung besitzt. Daher ist es sehr schwierig, wo nicht unmöglich, sie vollkommen rein zu erhalten, und ich muss um Nachsicht bitten, wenn die nun anzuführenden Analysen nicht vollkommen mit einander übereinstimmen.

Um lästige Wiederholungen zu vermeiden, will ich über den Gang der Analysen Folgendes vorausschicken.

Es wurde das Antimon einmal durch Eisen ausgefällt, diese Methode bei den übrigen Analysen aber nicht wieder in Anwendung gebracht, weil ich mehrmals kaum die Hälfte des

darin enthaltenen Antimons erhielt. In allen übrigen Fällen wurde daher die Lösung der Substanz in Salzsäure durch lange fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom Antimon befreit, das erhaltene Schwefelantimon auf einem bei 100° getrockneten und unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln gewogenen Filter von schwedischem Papier gesammelt, bei 100° so lange getrocknet, bis es an Gewicht nichts mehr verlor, und endlich ein abgewogener Theil davon in einem Kölbchen mit langem Halse durch rauchende Salpetersäure oxydirt. Die Schwefelsäure wurde dann durch Chlorbaryum gefällt und weiter wie gewöhnlich verfahren.

Weinsteinsäure, deren Anwendung wegen der spätern Jodbestimmung wünschenswerth gewesen wäre, wurde darum nicht als Lösungsmittel benutzt, weil das Schwefelantimon sich zu langsam in der Flüssigkeit absetzte.

Zur Bestimmung des Jods wurde die Verbindung jedesmal mit chlorfreiem kohlensaurem Natron und Wasser längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit vom Antimonoxyd abfiltrirt, und nachdem dieses gut ausgewaschen war, mit salpetersaurem Silberoxyd und dann mit einem Ueberschusse von Salpetersäure unter der nöthigen Vorsicht versetzt. Das erhaltene Jodsilber wurde in einem grossen Becherglase zum Absetzen in die Wärme gestellt, die Flüssigkeit durch eine Pipette getrennt, überhaupt nach Liebig's Methode verfahren und das bei 100° getrocknete Jodsilber gewogen.

Die zu den Analysen verwendete Substanz rührt von verschiedenen und auf verschiedene Weise ausgeführten Bereitungen her und wurde vorher bei 100° gut ausgetrocknet.

a) Bestimmung des Antimons.

							In 100 Th.
1)	0,790	lief.	0,658 Schwefelantim.	= 0,202	Antim.	od.	57,657
2)	0,365	-	0,307 - -	= 0,214	-	-	58,630
3)	0,138	-	0,118 - -	= 0,082	-	-	59,420
4)	0,790	-	0,658 - -	= 0,456	-	-	57,720
5)	0,036	-	0,033 - -	= 0,022	-	-	60,110.

Die Mittelzahl aus diesen 5 Analysen ist 58,707.

b) Bestimmung des Jods.

					In 100 Th.	
1)	0,087	lieferten	0,052	Jodsilber	= 32,184	Jod.
2)	0,133	-	0,080	-	= 32,330	-
3)	0,550	-	0,335	-	= 32,820	-

4) Wurde eine Jodbestimmung auf indirecte Weise vorgenommen.

Ich rieb nämlich Brechweinstein mit einer genau gewogenen Menge gut ausgetrockneten Jods und Wasser zusammen, filtrirte und wusch den Niederschlag so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Durchgelaufene beim Verdampfen auf dem Platinmesser einen rothen Rückstand hinterliess, trocknete und wog ihn alsdann. In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmte ich dann das Jod.

Es waren auf 3,368 Brechweinstein 1,440 Jod genommen worden, die einen Niederschlag von 0,618 Gew. lieferten. Aus der Flüssigkeit wurden 2,288 Jodsilber = 1,232 Jod erhalten. In den Niederschlag waren also 0,207 Jod eingegangen, was 33,49 p. C. beträgt.

Mittelzahl 32,706.

Ehe ich aus den erhaltenen Zahlenresultaten eine chemische Formel ableite, will ich die Analyse der sublimirten Verbindung beschreiben, deren Zusammensetzung alsdann die der gelben Substanz erklären wird.

Von dem Sublimate konnte ich mir nur so viel verschaffen, als zu einer Analyse nöthig war. Ich sammelte es, indem ich in einer kleinen Glasretorte mit langem, im Glase sehr dünnem Halse einen Theil der gelben Verbindung erhitzte. Nachdem das Sublimat in den Hals der Retorte getrieben war, wurde dieser hinter und vor der Stelle abgeschnitten und das betreffende Stück gewogen, hierauf in Salzsäure gesteckt und, nachdem die Substanz gelöst, die Röhre gut abgespült und getrocknet war, wieder gewogen.

0,597, die auf diese Weise erhalten waren, lieferten 0,243 Schwefelantimon, entsprechend 24,8 p. C. Antimon.

Die Formel $Sb_2 J_6$ verlangt in 100 Theilen 24,5. Daraus

geht hervor, dass diess die neutrale, dem Oxyd proportionale Verbindung ist.

Sie sublimirt, wie ich oben erwähnt habe, in braunen Tropfen, die beim Erkalten, dem Anscheine nach prismatisch, krystallinisch erstarren. Durch Wasser wird sie zersetzt, indem sich die viel besprochene gelbe Verbindung ausscheidet, die sonach, was auch ihr Verhalten in der Glasröhre zu erkennen giebt, eine basische ist.

In Berzelius's *Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. IV. S. 705* ist gesagt, dass sich das Jodantimon durch Wasser vollständig in Jodwasserstoffsäure und Antimonoxyd zersetzen lasse. Ich glaube daran zweifeln zu müssen, weil selbst durch Glühen nicht alles Jod ausgetrieben werden kann. Das bei dem beschriebenen Versuche in der Glasröhre, so wie beim Glühen der Verbindung in einem Tiegel zurückbleibende Antimonoxyd enthält immer noch Jod, wie lange man auch das Glühen fortsetzen mag.

Die Zusammensetzung der gelben Verbindung lässt sich nun leicht ermitteln. Wenn in derselben die eben beschriebene neutrale Verbindung mit Antimonoxyd vereinigt ist, so ist zu berechnen, wie viel Antimon die gefundenen 32,706 p. C. Jod erfordern, um Sb_2J_6 zu bilden. Diess beträgt 11,13 und es bleiben von den gefundenen 58,707, 47,577, die im oxydirten Zustande darin befindlich sind und mit 9,703 Sauerstoff 57,28 Oxyd bilden. In 100 Th. sind also enthalten:

$$43{,}836\ Sb_2J_6$$

und

$$57{,}280\ Sb_2O_3.$$

Nach Atomen berechnet, würde diess mit der Formel $1Sb_2J_6+5Sb_2O_3$ am besten übereinstimmen, die in 100 Th. 60,00 Sb_2O_3 erfordert. Die unter 5 angeführte Analyse, der Berechnung zu Grunde gelegt, würde genau damit übereinstimmen; dagegen führt die niedrigste aufgefundene Menge von Antimon mit der grössten Menge von Jod zu der Formel $Sb_2J_6+4Sb_2O_3$, welche in 100 Th 54,5 Sb_2O_3 verlangt. Ich hoffe in der Kürze mit Bestimmtheit zu zeigen, ob in der That verschiedene chemische Verbindungen des Jodantimons mit dem Antimonoxyde bestehen, oder ob der aufgefundene verschiedene Antimongehalt von Beimengung der erwähnten Verunreinigung mit

organischer Substanz in veränderlicher Menge herrührt, und welche Formel in diesem Falle die richtige ist*). Ich halte es überhaupt für nöthig, näher zu untersuchen, ob vielleicht ein Theil der Weinsteinsäure eine Veränderung erlitten hat und welche diess ist. Für jetzt genügt es, gezeigt zu haben, dass die von Preuss aufgefundene Verbindung eine basische und die Verbindungsstufe, in welcher das Jod sich darin befindet, die dem Oxyde entsprechende ist.

Ich habe nun noch über den braunrothen Körper einige Worte zu sagen, der sich häufig zugleich mit der oben erwähnten basischen Verbindung bildet.

Schon oben habe ich von seiner bedeutenden spec. Schwere gesprochen; diese ist so gross, dass es schwierig wird, ihn mit Wasser aus einem Becherglase herauszuspülen, weil er sich so schnell immer wieder zu Boden setzt.

Er ist von krystallinischer Beschaffenheit, von braunrother, dem officinellen Kermes ähnlicher Farbe und erleidet durch Wasser keine bemerkbare Veränderung. Es stand mir davon zu wenig zu Gebote, um die übrigen Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Die der Analyse unterworfenen 0,535 lieferten 0,165 Schwefelantimon = 21,38 p.C. Antimon.

Ueber die wahre Natur dieses Körpers wage ich noch keine Meinung auszusprechen; dass er aber, so wie im Aeussern, auch seiner Zusammensetzung nach von der neutralen Verbindung verschieden ist, unterliegt keinem Zweifel. Nach seiner Unveränderlichkeit durch Wasser könnte man ihn für eine saure Verbindung halten, wenn er nicht gar eine Doppelverbindung von weinsteinsaurem Kali mit Jodantimon ist. Durch weitere Versuche hoffe ich diese Zweifel zu lösen. Was nun endlich die Flüssigkeit betrifft, aus welcher die basische Verbindung ausgefällt worden ist, so ist sie braun gefärbt, reagirt sehr sauer und hinterlässt nach dem Abdampfen einen schwarz-

*) Zur Entscheidung dieser Frage ist es nur nöthig, die krystallisirte Verbindung zu untersuchen, was mir bis jetzt nicht möglich war, da ich mir noch nicht die hinreichende Menge davon verschaffen konnte.

färbten, oft metallisch (dem Schwefelkies ähnlich) glänzenden ückstand, der sich aber farblos, häufig unter Hinterlassung ner geringen Menge basischen Jodantimons, in Wasser löst. Vird diese Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt ein weisses alz nieder, welches kein Jod mehr, wohl aber Kali und Annon enthält.

0,377 wurden geglüht, der Rückstand mit Wasser bis zum erschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen; die durch's lter abgeschiedene Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt und ır Trockenheit abgedampft, lieferte 0,078 Chlorkalium, entsprehend 13,17 p. C. Kali. Diess ist aber die Menge, welche der rechweinstein enthält.

Um das Verhältniss von Antimonoxyd und Kali in der nicht it Alkohol behandelten Flüssigkeit zu ermitteln, wodurch ein chluss über den Grad der Veränderung möglich wurde, welche r Brechweinstein durch Jod erleidet, wurde aus einem Theile s Jod durch Silber ausgefällt und nach Abscheidung des Silrs durch Salzsäure mit Schwefelwasserstoff das Antimon gellt, sodann durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes das ali, wie oben, bestimmt, wobei es sich zeigte, dass auf 0,4173 ntimonoxyd 0,2713 Kali darin enthalten waren, was dem Verltnisse von 2 At. Kali auf 1 At. Antimonoxyd ziemlich nahe mmt.

Ausser Antimonoxyd und Kali mit Weinsteinsäure lässt sich er in der Flüssigkeit auch Jodkalium nachweisen. Wird dielbe nämlich zur Trockenheit abgedampft und der geglühte ickstand mit Alkohol ausgezogen, so nimmt letzterer Jodlium auf.

Die Menge des in derselben Menge Flüssigkeit, aus weler das Kali und Antimonoxyd bestimmt worden waren, enthalten an Jod gebundenen Kaliums wurde durch die Jodbestimmng ermittelt. An Jodsilber waren nämlich 1,432 erhalten, elche 0,288 Kali entsprechen. Diess beträgt nahe genug die ilfte, wenn man annimmt, dass noch etwas überschüssiges Jod der Flüssigkeit jedenfalls vorhanden war. Von 2 At. Kali also 1 At. an Jod gebunden.

In der Flüssigkeit ist, wie die Erscheinungen beweisen, in Brechweinstein mehr enthalten, denn er krystallisirt nicht

heraus, und Jod bringt keinen Niederschlag mehr damit hervor; wenn man dagegen Alkohol zumischt, so fällt ein Salz heraus, welches, wie ich oben gezeigt habe, die Zusammensetzung des Brechweinsteins besitzt.

Dieses scheint zu beweisen, dass die in der Flüssigkeit gelöste Verbindung der von Knapp *) beschriebene sogenannte neutrale Brechweinstein ist. Knapp führt zwar an, dass derselbe durch Alkohol in Weinsteinsäure und gewöhnlichen Brechweinstein, aus denen er sich auch zusammensetzen lässt, geschieden werde, was ich an der in Rede stehenden Flüssigkeit nicht beobachtet habe; im Gegentheile enthielt die alkoholische Flüssigkeit noch Antimon und Kali, das nicht blos vom Jodkalium herrührte, sondern mehr betrug; doch aber scheint der Kaligehalt, den ich im Abdampfungsrückstande dieser Flüssigkeit fand, für die Identität beider Verbindungen zu sprechen.

0,733 des Rückstandes wurden geglüht, der Glührückstand mit Alkohol ausgezogen, was dieser zurückliess mit Salzsäure übersättigt, abgedampft und gewogen; das erhaltene Chlorkalium wog 0,108 = 0,068 Kali, also 9,27 in 100 Theilen. Knapp hat für seine Verbindung 9,39 bis 9,60 Kali gefunden.

Zum Schlusse erlaube ich mir nun noch, die Ansicht über die Constitution des Brechweinsteins mitzutheilen, zu der ich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gekommen bin.

Seit langer Zeit ist der Brechweinstein, nach seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten gegen Säuren und Basen, ein Anomalon in der Chemie, und vielfach hat man sich schon bemüht, die Widersprüche, welche er zeigt, zu erklären.

Walquist **) scheint diess zuerst versucht zu haben, indem er, ohne jedoch eine Formel aufzustellen, die Meinung aussprach, dass die Hälfte des Antimonoxyds mit Kali verbunden sein müsse. Zu derselben Ansicht bin ich nun durch die Einwirkung des Jods auf den Brechweinstein auch gekommen und glaube, dass die Formel des Brechweinsteins verdoppelt und folgendermaassen dargestellt werden muss:

---

*) S. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXII. S. 76 ff.
**) Berzelius's Lehrbuch, 3. Aufl. Bd. IV. S. 710.

$$KO\,\overline{T} + Sb_2O_3\overline{T}_2 + KO\,Sb_2\,O_3$$

oder, die Weinsteinsäure als zweibasische Säure betrachtet:

$$KO\,Sb_2\,O_3\,\overline{T}_2 + KO\,Sb_2\,O_3.$$

Diese Formel erklärt alle Erscheinungen ganz genügend, sie hebt die Widersprüche, ohne gegen die Gesetze der chemischen Verwandtschaft zu streiten. Die Ausscheidung von Wasser bei einer höhern Temperatur, die Liebig beobachtet und erklärt hat, hängt mit der Constitution des Brechweinsteins nicht zusammen und wird wahrscheinlich auch bei andern Salzen der Weinsteinsäure mit schwacher Basis noch beobachtet werden.

Die Thatsachen, welche für die aufgestellte Formel sprechen, sind folgende:

1) Die Einwirkung der Säuren und Alkalien auf den Brechweinstein. In beiden Fällen wird Antimonoxyd ausgeschieden. Nach der obigen Formel scheint die Erklärung keinem Zweifel zu unterliegen; es werden die Säuren oder die ihnen ähnlichen Körper den Theil des Antimonoxyds fällen, der mit dem Kali verbunden ist, während die Alkalien es der Weinsteinsäure entziehen und ausscheiden, wenn sie nicht in solchem Ueberschusse zugesetzt werden, um es in Auflösung zu erhalten.

2) Nicht alles Antimonoxyd kann durch Jod z. B. gefällt werden; die Menge des ausgeschiedenen beträgt, wie ich gezeigt habe, nur die Hälfte von dem im Brechweinstein vorhandenen.

3) Es wird Jodkalium gebildet, wie ich ebenfalls gezeigt habe. Diess wäre aber nicht denkbar, wenn alles Kali mit der Weinsteinsäure verbunden wäre, da weinsteinsaures Kali von Jod nicht zersetzt wird *). Wenn es aber auch erwiesen wäre, dass eine solche Zersetzung möglich sei, so könnte diess im vorliegenden Falle keine Anwendung finden. Da nämlich, wie ich gezeigt habe, nach dem Zusatze von Jod zuerst eine Ausscheidung von Antimonoxyd eintritt, so müsste man annehmen, dass diess von der weinsteinsauren Verbindung herrühre, die, eine basische, dadurch in eine neutrale überginge. Alsdann müsste aber nothwendig auch die Vereinigung des Jods mit dem

*) Ich habe weinsteinsaures Kali in wässriger Lösung mit freiem Jod zusammengebracht und die Flüssigkeit abgedampft, ohne die Bildung von Weinstein zu beobachten.

Antimon sogleich stattfinden, was nicht der Fall ist. Der chemische Vorgang bei der Einwirkung des Jods auf den Brechweinstein scheint nun nach dem Vorausgeschickten folgender zu sein.

Es wird beim Zutritt des Jods zuerst das Antimonoxydkali zersetzt, unter Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kali; Antimonoxyd scheidet sich aus und die Reaction ist beendigt, wenn nicht ein Ueberschuss von Jod vorhanden ist.

Jodkalium bildet nämlich, nach meinen Erfahrungen, wenn es im Brechweinstein, auf angeführte Weise erzeugt oder absichtlich zugesetzt, mit Antimonoxyd in Berührung ist, kein Jodantimon; ist dagegen ein Ueberschuss von Jod der Brechweinsteinlösung beigemischt, so erzeugt sich die gelbe basische Verbindung, die den Gegenstand der vorliegenden Arbeit ausmacht. Die vorausgehende Bildung von neutralem Jodantimon, welches durch den Einfluss des Wassers in basisches verwandelt würde, kann nur dann angenommen werden, wenn sich letzteres aus einer klaren Flüssigkeit ausscheidet, ohne vorhergegangene Fällung von Oxyd.

Man könnte auch annehmen, dass zugleich mit der Ausscheidung des Oxyds aus dem Antimonoxydkali eine Zersetzung des weinsteinsauren Antimonoxyds und, in Folge derselben, Bildung von neutralem Jodantimon stattfinde, welches sich später mit dem ausgeschiedenen Oxyde zu einer basischen Verbindung vereinige; dieser Annahme steht aber der Umstand entgegen, dass die Flüssigkeit, welche das neutrale Jodantimon enthält, mit Wasser ohne Trübung gemischt werden kann. Diese würde aber in diesem Falle allerdings gebildet werden, könnte jedoch, wie mir scheint, nicht in Auflösung bleiben, sondern würde wohl mit dem neutralen weinsteinsauren Kali sich vereinigen und als unlösliches Weinsteinsalz ausgeschieden werden.

Ausserdem habe ich es mehr als wahrscheinlich gemacht, dass in der Flüssigkeit das Knapp'sche Antimonsalz enthalten ist, was nicht der Fall sein könnte, wenn auch von dem neutralen weinsteinsauren Antimonoxyd ein Theil des letztern getrennt würde; denn die aufgestellte Formel zeigt, dass nach Abzug von Antimonoxydkali gerade die Knapp'sche Verbindung übrig bleibt.

Ich hoffe, in einer spätern Arbeit, die ich, sobald es mir

möglich ist, zu liefern gedenke, diesen Punct näher erörtern und zugleich zeigen zu können, ob das Jod auch auf die Weinsteinsäure einwirkt oder nicht.

Malaguti hat eine Chromoxydweinsteinsäure entdeckt und beschrieben, wobei er die Vermuthung aufstellt, dass wahrscheinlich alle Oxyde von ähnlicher Zusammensetzung wie das Chromoxyd, also auch das des Antimons, mit der Weinsteinsäure ähnliche Säuren bilden möchten. Er glaubt, dass die Annahme einer solchen Säure im Brechweinstein manche Anomalien, die dieser zeigt, erklären werde. Diese Anomalien sind, so viel mir bekannt ist:

1) Die Bildung des Brechweinsteins durch Vereinigung eines basischen Salzes mit einem neutralen zu einem Doppelsalze, wie nach der bisherigen Annahme die Zusammensetzung des Brechweinsteins dargestellt wurde. Beim Vorhandensein einer Antimonweinsteinsäure wäre der Brechweinstein ein ganz normal zusammengesetztes neutrales oder saures Salz, je nachdem die Weinsteinsäure durch Vereinigung mit Antimonoxyd einen Theil ihrer Sättigungscapacität verlöre oder nicht.

2) Die Ausscheidung von Wasser bei höherer Temperatur. Diese hat, wie schon gesagt, wenn ich nicht irre, mit der Constitution des Brechweinsteins nichts zu schaffen. Ihre Deutung durch Liebig wird für jede theoretische Ansicht dieselbe Geltung haben.

3) Das Verhalten gegen Säuren und Basen; dieses kann durch die Annahme einer Antimonweinsteinsäure nicht erklärt werden. Die bis jetzt bekannten analogen Doppelsäuren zeigen kein ähnliches Verhalten.

Der Vorwurf, welcher der von mir aufgestellten Formel gemacht werden kann, ist der, dass sie den Brechweinstein als ein Tripelsalz darstellt, von dem wir bis jetzt kein analoges kennen. Vielleicht ist der *Tartarus boraxatus*, dessen wahre Constitution noch nicht als vollkommen festgestellt betrachtet werden kann, ein zweites Beispiel; es wird nur viel schwieriger sein, diess zu ermitteln, weil die Charaktere der Boraxsäure keine so gute Anhaltpuncte darbieten als die des Antimonoxyds.

XVI.

Ueber die Beschaffenheit der Atmosphäre bei verschiedenen Winden.

Vom
Prof. FICINUS zu Dresden.

Nach unseren Ansichten von der Atmosphäre behauptet die atmosphärische Luft aller Orten ein gleiches Mischungsverhältniss. Zwar sprechen Pathologen von einer Oxygen- und Hydrogenspannung derselben, andere schreiben, weniger mysteriös, den Ostwinden eine grössere Menge Sauerstoff zu, sehen sie auch als Ursache intercurrirender entzündlicher Krankheiten an, ohne jedoch sich auf eine physikalische Erfahrung stützen zu können. Wird aber jenes Verhältniss wirklich und namentlich durch das Athmen stets abgeändert, und nimmt man an, es werde durch die Vegetation wieder ausgeglichen, so ist klar, dass zur Winterszeit diese Wirksamkeit der Pflanzen sich nur auf tropische Gegenden einschränkt. Die Atmosphäre wird in den durch Eis von der Vegetation entblössten Stellen an Sauerstoff ärmer sein als in den grünenden, und dieser Mangel auch in der Luft der von dort her blasenden Winde stattfinden, also die Luft, welche nördliche und östliche Winde uns zur Winterszeit bringen, Mangel, die der südlichen und westlichen Ueberfluss an Sauerstoffluft kund geben.

Diese Betrachtungen bewogen mich, einige Beobachtungen vom Januar bis April d. J. anzustellen. Gekrümmte Eudiometerröhren wurden zu dem Ende mit Quecksilber gefüllt und in der zu prüfenden Atmosphäre auf einem freien Platze ausgegossen, die so genommene Luft mit feuchtem Phosphor, mit geschmolzenem Aetzkali, endlich mit dergleichen Calciumchlorür zusammengebracht, jede Röhre mit Quecksilber gesperrt, und wenn die Einwirkung still stand, die Beobachtung aufgezeichnet und zwar bei innerer und äusserer gleicher Höhe der sperrenden Flüssigkeit und derselben ersten Temperatur, auch die durch Phosphor nur dann als richtig angesehen, wenn man ihn ohne Aenderung ruhig im Schmelzen erhalten konnte. Da beide, Wassergas und Kohlensäure, vom Kali eingesogen werden, so ist ersteres jederzeit in Abzug gebracht.

Wind.	Baromet.	Temperat.	Sauerstoff.	Kohlenstoffsäure.	Wassergas in p. C.
SWS.	27. 7,5	+ 3°	23,93	3,400	1,61
W.	28. 0	+ 2	24,00	3,349	5,14
S.	27. 7,3	+10	23,00	0,540	6,85
SW. Sturm	27. 3,8	+ 7	24,19	—	5,49
W.	27. 8,5	+ 7	25,44	6,611	2,29
S. heiter	27. 6,5	+ 7,5	24,07	7,22	0,47
S.	27. 4,5	+ 5	23,82	2,75	3,23
SW. Nebel	27. 3,6	+ 2	23,23	—	2,75
SO. rückläufig	27. 10,75	+ 2	23,00	—	10,14
SW.	27. 5,5	+ 2	22,18	6,98	2,30
SO.	27. 2,0	+ 2	24,00	3,04	1,80
S.	27. 2,0	+ 5	23,27	—	5,00
W. trübe	27. 5,2	+ 1	22,18	0,39	0,45
W. Schnee	27. 4,0	+ 1	23,27	1,15	6,00
SO. heiter	27. 9,75	+ 3	23,45	1,46	3,60
NO.	27. 10	0	20,00	1,30	10,90
O. im Umsetzen	27. 9	+ 4	22,90	2,40	8,60
O. heftig	28. 0	0	21,45	7,00	5,00
O.	27. 11	+ 3	20,36	7,90	1,30
N.	27. 10,2	+ 1	22,18	4,42	3,60
WNW.	27. 10,2	— 1	22,90	—	6,40
N. rückläufig	27. 4,0	+ 3	23,64	10,9	2,30
NW. Nebel	27. 4,0	+ 3	23,27	—	3,60
WNW. Nebel	27. 4,0	+ 3	22,90	—	3,20
NW.	27. 9,0	+ 2	20,00	1,12	0,99
NO. rückläufig	27. 9,0	+ 4,5	23,63	0,24	4,15
NW. rückläuf.	27. 9,0	+ 5	24,06	—	3,60

Ein Gewicht lege ich nicht auf diese Beobachtungen. Sie sind zu wenig zahlreich, umfassen nur einen Theil des Jahres, beschränken sich nur auf einen Punct der Oberfläche, allen hängt auch noch ein Fehler an, welcher durch Correction nicht beseitigt ist. Sie würden aber einen Werth erhalten, könnte man sie mit anderen von verschiedenen Puncten der Erde vergleichen; doch scheint so viel daraus hervorzugehen, dass unter unseren Breiten südliche und westliche Winde im Winter eine Mischung haben, welche sich zu einem Uebermaasse an Sauerstoff hinneigt,

die nördlichen und östlichen zu einem Mangel desselben. Rückläufige Winde machen eine Ausnahme. Ein bestimmteres Resultat ist, dass bei nebeligem, vorzüglich stürmisch-regnerigem Wetter die kohlenstoffsaure Luft oft für eine Zeit lang vollständig durch das vorhandene tropfbare Wasser aus der Atmosphäre eingesogen und entfernt wird.

XVII.
Kurze Notizen.

Von
Prof. JUCH in Schweinfurt.
(Fortsetzung von Bd. XXIX. S. 336.)

Phosphor zu pulvern. Der Versuch, Phosphor dadurch in ein sehr feines Pulver zu verwandeln, dass man ihn in frischem Menschenharn schmilzt und bis zum Erkalten schüttelt, gelingt allerdings, ist jedoch für allenfallsigen innern Gebrauch nicht praktikabel; reinlicher ist dasselbe zu erlangen, wenn man den Phosphor im Wasserbade in Weingeist von 30° schmilzt und ebenfalls bis zum Erkalten schüttelt.

Man erhält ein sehr feines krystallinisches Phosphorpulver, das überall verwendbar ist.

Gold im Glase. In dem Boden der Glashäfen finden sich oft Körner des reinsten Goldes.

Woher kommt dieses Gold?

Wahrscheinlich aus der Asche, oder ist der Quarzsand goldhaltig? Glashüttenbesitzer werden auf diesen Umstand aufmerksam gemacht.

Verbesserte Bereitung von chlorsaurem Kali. Man leitet in ein Gemenge, bestehend aus 1 Pfd. Aetzkalk, 1 Pfd. kohlensaurem Kali und 8 Pfd. Wasser so lange Chlorgas ein, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Hierdurch erhält man 2 Salze, die sich leicht durch Krystallisation trennen lassen, indem das chlorsaure Kali aus der filtrirten Lösung leicht, das Chlorcalcium aber kaum krystallisirt. Man verliert bei dieser Bereitung gar kein Kali, das sonst als Chlorkalium beinahe zur Hälfte verloren ging.

XVIII.

Untersuchung über die Fett- und Milchbildung bei den Thieren.

Von

DUMAS, BOUSSINGAULT u. PAYEN.

(Ann. de chim. et de phys. Mai 1843. Tom. VIII. p. 63.)

I. Alle Thiere, alle Pflanzen enthalten Fett; indem man es in gewissen Geweben absetzen, indem man es sich umändern und bisweilen verschwinden sah, musste sich der erste Gedanke aller Beobachter zu der im Allgemeinen angenommenen Ansicht hinneigen, dass die fetten Stoffe sich durch die Nahrungsmittel der Pflanzen und des Thieres durch ohne Zweifel analoge Vorgänge in beiden Reichen erzeugen.

Die Untersuchungen, welche wir auseinandersetzen wollen, werden im Gegentheile beweisen, dass die fetten Substanzen sich in den Pflanzen erzeugen, dass sie fertig gebildet in die Thiere übergehen, und dass sie dort unmittelbar verbrennen können, um die Wärme zu erzeugen, deren das Thier bedarf, oder sich mehr oder weniger verändert in den Geweben anhäufen, um als Reserve für die Respiration zu dienen.

Diese letzte Ansicht ist gewiss die einfachste, welche man über diese Erscheinungen haben kann; aber bevor wir auf die Versuche selbst eingehen, welche sie rechtfertigen, müssen wir zeigen, wie alle die Ideen, welche man sich bisher über den Ursprung des Fettes gemacht hat, allmählig umgestossen worden sind.

Es würde unnütz sein, zu untersuchen, welche Ansichten die alten Chemiker über diesen Gegenstand haben konnten; erst von dem Ursprunge der neuern Chemie an begann man, durch die genauere Kenntniss über die Elementarzusammensetzung organischer Stoffe oder durch die Beobachtung einiger zufälliger Erscheinungen geleitet, sich wahrscheinliche Theorien von der Fettbildung zu machen.

So hatte man zur Zeit der Ausgrabung des Kirchhofes *des Innocents* kein Bedenken, zu der Zahl der Verwesungserscheinungen thierischer Ueberreste die Umwandlung des Fleisches und der Eingeweide in sogenanntes Fett zu zählen. Das Lei-

chenfett, wie man das Product nannte, in welches die Muskeln, die Leber, das Gehirn u. s. w. der ausgegrabenen Leichname sich umgewandelt zu haben schienen, wurde als das directe Product der Umwandlungen betrachtet, denen das Fleisch und im Allgemeinen der fibröse Theil der Gefässe seit vielen Jahren im Grabe unterworfen waren.

Diese Ansicht fand später eine wirkliche Stütze in den Versuchen von Berzelius, welcher, indem er den Faserstoff der Einwirkung starker Säuren, z. B. Salpetersäure, ausgesetzt hatte, zu erkennen glaubte, dass der Faserstoff sich auflöse, indem er Stickstoff verliere und Fett bilde. In der That, wenn man den Stickstoff von dem Faserstoff abzieht, so nähern sich die übrigbleibenden Elemente der Zusammensetzung des Fettes.

Aber einerseits haben die Untersuchungen von Chevreul über das Leichenfett dessen Natur vollkommen dargethan; sie haben bewiesen, dass diese Substanz dieselben Säuren enthält wie das Menschenfett; sie haben sich theilweise durch Ammoniak verseift.

Gay-Lussac hat andrerseits durch directe Versuche bewiesen, dass das Fibrin, der Fäulniss ausgesetzt, eine Quantität Fett als Rückstand lässt, welche nicht im geringsten diejenige übertrifft, welche die Lösungsmittel im natürlichen Zustande daraus ausziehen können. Daraus folgt, dass die Fäulniss zum Erfolg hat, Faserstoff zu zerstören und in Folge dessen das Fett, welches er enthält, auszuscheiden.

Die Bildung von Fett haben einige Chemiker noch in einem andern Umstande zu erkennen geglaubt; nämlich in der Einwirkung der Salpetersäure auf Stärkemehl bei der Bereitung der Oxalsäure scheidet sich in der That eine fettige Substanz aus, aber schon längst hat Chevreul vollkommen bewiesen, dass dieser Stoff präexistire und dass die Einwirkung, welche das Stärkemehl zerstört, denselben nur frei mache.

Man kann jedoch versichern, dass alle ohne gründliche Prüfung ausgesprochenen Ansichten über die gedachten Bildungsweisen des Fettes durch chemische Vorgänge allmählig in dem Maasse, als man sie einer genauen Prüfung unterwarf, in den Hintergrund traten.

II. Wir wollen nun sehen, worin die Resultate, welche man durch die Physiologie erhalten hat, bestehen.

Die fleischfressenden Thiere enthalten Fett und scheiden dieses durch keine ihrer Excretionen aus. In diesen Thieren folglich ist es leicht zu erkennen, woher dasselbe komme und wie es verschwinde.

Wenn man den Verlauf der Verdauung der Hunde untersucht, so wird man sich überzeugen, dass ihr Chylus nicht immer eine identische Substanz ist. Derjenige, welcher sich unter dem Einflusse vegetabilischer Nahrung bildet, ist reich an Stärke und Zucker; derjenige, welcher aus der Verdauung magern Fleisches entsteht, ist gleich arm an Chyluskörperchen. Dieser Chylus ist durchscheinend, sehr serös und wird wenig von Aether aufgelöst.

Ernährt man im Gegentheile diese Thiere mit fetten Nahrungsmitteln, so erscheint ihr Chylus trüber, rahmig und reich an Chyluskörperchen. Aether löst viel Fett daraus auf.

Diese Thatsachen, beobachtet von Magendie und mit vielen Details von Sandras und Bouchardat wiederholt, zeigen mit der äussersten Genauigkeit, dass das Fett unserer Nahrungsmittel abgeschieden oder suspendirt durch die Verdauung ohne weitere Umänderung in den Chylus und von da in das Blut übergeht.

Donné hat Milch, welche in die Venen injicirt war, mehrere Tage lang in dem Blute sich erhalten sehen. Die Butterkügelchen bleiben in der That einige Zeit in dem Blute vollkommen sichtbar, und es ist nicht möglich, sich darin zu täuschen.

Das Fett unserer Nahrungsmittel kann indessen in den Chylus und von da in das Blut verfolgt werden, wo es lange Zeit unverändert sich erhält und wo es zur Verwendung des Organismus bleibt.

Jeder Chemiker wird sich veranlasst fühlen, aus diesen Beobachtungen und mehreren Thatsachen, welche sich darauf beziehen, zu schliessen, dass das Fett fertig gebildet das vorzüglichste Product, wenn nicht das einzige ist, mit Hülfe dessen die Thiere das Fett ihrer Organe und die Butter ihrer Milch erzeugen können.

Seinerseits findet sich der Physiolog zu demselben Schluss geleitet, indem er den Verdauungsapparat bei den pflanzenfressenden Thieren ganz so wiederholt findet, wie man ihn bei den

fleischfressenden findet; denn wenn dieser Apparat im Wesentlichen für die Absorption des Fettes organisirt ist, so muss auch bei pflanzenfressenden Thieren das Fett vor der Abscheidung des Chylus präexistiren und, sei es in der Nahrung, sei es in dem Verdauungsproducte des Magens, sich frei zeigen.

III. So ist auch die Ansicht, welche Dumas und Boussingault 1841 über diesen Gegenstand aufgestellt haben.

Diese Ansicht lässt keinen Zweifel aufkommen, so lange als man sie auf die fleischfressenden Thiere beschränkt; will man sie aber auf die pflanzenfressenden Thiere ausdehnen, so zeigen sich zwei Schwierigkeiten:

1) Findet sich in den Pflanzen Fett genug, um dadurch das Fettwerden des Viehes und die Entstehung der Milch zu erklären?

2) Wäre es nicht einfacher, anzunehmen, dass die Butter oder das Fett durch Umbildung des Zuckers entstehen, welche nach dessen Constitution und der des Fettes leicht anzunehmen ist?

Wir werden sogleich diese Fragen beantworten.

IV. Kurz nach der Veröffentlichung von Dumas und Boussingault machte Liebig seine Ansicht über den Ursprung des thierischen Fettes bekannt.

„Gleichgültig, welche Ansicht man auch über die Entstehung der fetten Bestandtheile des Thierkörpers haben mag, so viel ist unläugbar gewiss, dass die Wurzeln und Kräuter, welche die Kuh verzehrt, keine Butter enthalten, dass in dem Heu und der Nahrung des Rindviehes kein Ochsentalg, in der Kartoffelschlempe, welche die Schweine bekommen, kein Schweineschmalz und in dem Futter der Gänse und des Geflügels kein Gänsefett oder Kapaunfett enthalten ist. Die grossen Massen von Fett in dem Körper dieser Thiere erzeugt ihr Organismus, und aus dieser Thatsache, ihrem wahren Werthe nach erkannt, muss geschlossen werden, dass von den Bestandtheilen der genossenen Nahrung eine gewisse Quantität Sauerstoff in irgend einer Form austritt, denn ohne eine solche Ausscheidung von Sauerstoff kann kein Fett aus irgend einem Bestandtheile der Nahrung gebildet werden.“

„Nun sind aber in allen fetten Substanzen im Mittel auf

120 Aequivalente Kohlenstoff nur 10 Aequivalente Sauerstoff enthalten."

„Da nun der Kohlenstoff der fetten Bestandtheile des Thierkörpers von den Nahrungsmitteln stammt, indem es keine andere Quelle giebt, die ihn liefern könnte, so ist klar, in der Voraussetzung, das Fett entstehe aus Albumin, Fibrin oder Casein, dass für je 120 Aeq. Kohlenstoff, die sich als Fett abgelagert haben, 26 Aeq. Sauerstoff von den Bestandtheilen dieser Nahrungsmittel austreten müssen; es ist ferner klar, dass, wenn wir annehmen, das Fett entstehe aus Amylon, 90 Aeq., aus Zucker, 100, und aus Milchzucker, 110 Aeq. Sauerstoff abgeschieden werden müssen *)."

V. Es ist in der That so wenig natürlich, anzunehmen, dass ein Mastochse in seinen Nahrungsmitteln das Fett, welches er assimilirt, vorfinde, dass man, ohne eine Menge Pflanzenanalysen gemacht zu haben, ohne das Fett überall in bedeutenden Mengen oder selbst in sehr grossen Verhältnissen in den Pflanzenorganismen gesehen zu haben, nicht leicht diese Hypothese annimmt.

Aber sie widerstreitet keineswegs, wenn man sich überzeugt hat, wie ich es bei den Untersuchungen gethan habe, welchen ich die letzten 10 Jahre widmete, dass man in allen Pflanzen zugleich neutrale stickstoffhaltige und fettige Substanzen entdecken kann. Ich habe dieses gemeinschaftliche Vorkommen nicht allein in den Samen, sondern auch in den Blättern und in den Stengeln gesehen.

So fanden wir uns denn gegen eine gewöhnliche Ansicht, welche wir der Untersuchung und Prüfung unterworfen haben, aufzutreten veranlasst, Dumas vom physiologischen Standpuncte aus, Boussingault durch Betrachtung der Landwirthschaft und ich durch meine Ansichten über die Physiologie der Pflanzen und durch meine Untersuchungen über die Zusammensetzung ihres Gewebes.

Nach jener Ansicht würde sich das Fett vorzüglich in den Blättern bilden und dort oft die Form und die Eigenschaften des Wachses annehmen. Indem es in den Organismus der

---

*) Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. 1842. S. 87.

Pflanzenfresser eingeht, würde das Fett in ihrem Blute unter dem Einflusse des Sauerstoffes eine beginnende Oxydation erleiden, woraus Stearin- und Oleïnsäure, welche man im Talg findet, entstehen würden. Einer neuen Umänderung in den Fleischfressern ausgesetzt, würden diese Substanzen, von Neuem oxydirt, die Margarinsäure erzeugen, welche deren Fett charakterisirt. Endlich könnten diese verschiedenen Körper durch eine noch höhere Oxydation die flüchtigen Fettsäuren erzeugen, welche in dem Blute und dem Schweisse vorkommen.

Allerdings könnte eine vollkommene Verbrennung sie in Kohlensäure und Wasser verändern und sie aus dem Organismus entfernen.

Indem wir so unsern Ausgangspunct von dem Wachse der Blätter nehmen, würden wir es durch die Verdauung in den Chylus der Pflanzenfresser übergehen, in dem Blute sich oxydiren sehen, woraus Stearin und Oleïn entstehen; dann, eingehend in die Fleischfresser, würde das Stearin von Neuem oxydirt und zu Margarin werden. Endlich, durch eine neue Oxydation würden sich die flüchtigen Säuren als Capronsäure, Caprinsäure, Hircinsäure und Buttersäure bilden.

Wenn demnach die Blätter oder das Futter Stearin, Margarin oder Oleïn, was sehr oft vorkommt, völlig gebildet enthalten, so können diese Stoffe noch leichter assimilirt werden, indem sie in den Chylus, in das Blut und von da in das Fettgewebe übergehen.

VI. Unter den Eigenschaften der fetten Stoffe muss man eine, welche in der That eine grosse Rolle bei allen diesen Erscheinungen spielt, beachten; diess ist die auflösende Kraft, womit die eine im Verhältnisse zu der andern begabt ist. Es ist diess das Vermögen, sich in allen möglichen Verhältnissen unter Beibehaltung der allgemeinen Eigenschaften zu mischen, welche sie jede einzeln im isolirten Zustande charakterisiren.

So können in dem Magen, in dem Darmcanal, im Chylus oder im Blute sehr verschiedene Fettarten durch ihre innige Vermischung gleichartige Verbindungen erzeugen und sich in Fettkügelchen von einer complicirten Zusammensetzung, welche aber bei allen dieselbe ist, theilen.

In die Fettbläschen wird von derselben Zusammensetzung eine neue und von derjenigen, welche sich schon darin findet,

verschiedene Fettart ohne Schwierigkeit eingehen, da sie in allen Verhältnissen mischbar ist mit der Fettart, welche ihr voranging.

VII. Eine andere Eigenthümlichkeit des Fettes muss noch unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen; es ist diess ihre Unlöslichkeit in Wasser.

In der That, wenn ein Thier eine in Wasser lösliche Substanz verzehrt, so lehrt die Erfahrung, dass diese im Allgemeinen durch eine wirkliche Verbrennung verbraucht wird, welche ihren Kohlenstoff in Kohlensäure und ihren Wasserstoff in Wasser umwandelt, oder dass sie durch den Harn eliminirt wird.

Das Fett kann wohl unter der ersten Form verschwinden, aber so lange es nicht durchaus verändert ist, ist es klar, dass es durch den Urin nicht entfernt wird und dass die Quantität, welche durch den Schweiss entfernt wird, unbedeutend ist. Ihrer Unlöslichkeit wegen bleiben die Fette im Organismus, sobald sie einmal in das Blut oder in die Gewebe eingegangen sind, wo sie ein wirkliches Magazin für Verbrennungsmaterial der Thiere bilden. Diess ist der Hauptgrund, warum die reichlich genährten Thiere fett werden und die hungernden abmagern, indem im ersten Falle sich Fett im Gewebe anhäuft und im zweiten aufgenommen und verbrannt wird.

VIII. Obgleich dieses System sehr einfach ist, so lässt es sich doch mit einer Ansicht in Parallele stellen, welche sich ganz natürlich auf die von Dumas angestellten Untersuchungen stützt, wovon er schon in der Academie eine kurze Ansicht gegeben hat. In der That kann man den Zucker als aus Kohlensäure, Wasser und ölbildendem Gas bestehend ansehen. Nun hindert nichts, dass das ölbildende Gas bei seiner Abscheidung verschiedene Zustände der Dichtigkeit annimmt, und dass es Wasser bindet, um den gewöhnlichen Alkohol, Kartoffelfuselöl, Aethalalkohol, Margarin u. s. w. zu erzeugen.

Diese verschiedenen Körper, indem sie sich oxydiren, würden die Fettsäuren und hierauf Fette bilden. Seitdem man weiss, dass das Oel des Kartoffelbranntweins sich findet in dem Branntwein der Weintrebern, in dem Kornbranntwein, in dem Branntwein der Runkelrübenmelasse, scheint die Gewissheit, dass dieses Oel ein Product der Gährung des Zuckers sei, ausgemacht *).

*) Es handelt sich hier um das Oel, dessen Zusammensetzung

Um die Möglichkeit einer solchen Umbildung einzusehen, genügt es, folgende Reihe zu betrachten, welche sich aus den am besten analysirten Säuren ergiebt:

Margarinsäure	$C_{68} H_{68} O_4$ *)
Aethalsäure	$C_{64} H_{64} O_4$
unbekannt	$C_{60} H_{60} O_4$
Myristicinsäure	$C_{56} H_{56} O_4$
Cocinsäure	$C_{52} H_{52} O_4$
Laurinsäure	$C_{48} H_{48} O_4$
unbekannt	$C_{44} H_{44} O_4$
unbekannt	$C_{40} H_{40} O_4$
Caprinsäure ?	$C_{36} H_{36} O_4$
unbekannt	$C_{32} H_{32} O_4$
Oenanthylsäure	$C_{28} H_{28} O_4$
Capronsäure ?	$C_{24} H_{24} O_4$
Baldriansäure	$C_{20} H_{20} O_4$
Buttersäure ?	$C_{16} H_{16} O_4$
unbekannt	$C_{12} H_{12} O_4$
Essigsäure	$C_8 H_8 O_4$
Ameisensäure	$C_4 H_4 O_4$
Kohlensäure	$C_4 O_4$
Wasser	$H_4 O_4$.

Man sieht hieraus, dass, wenn man von der Margarinsäure ausgeht und allmählig $H_4 C_4$ abzieht, man nach und nach auf die Formel der am besten charakterisirten fetten Säuren trifft. Man kann also die Formeln der fetten Säuren von einander durch eine einfache Verbrennung ableiten.

Es ist übrigens zu bemerken, dass diese Uebergänge von der einen Seite zu anderen entstehen durch Hinwegnahme von C_4, d. h. des Aequivalentes von Kohlenstoff, so wie es die specifische Wärme dieses Körpers giebt und so wie es neuerdings Gerhardt aufgestellt hat, und durch Hinwegnahme von H_4, d. h. des Aequivalentes von Wasserstoff, so wie es ebenfalls Gerhardt angenommen hat. Es ist diess ohne allen

---

einen Alkohol vorstellt, während eine Substanz von der Natur der ätherischen Oele die Ursache des charakteristischen Geruchs des Kartoffelstärkemehls zu sein scheint.

*) C = 37,5.

Zweifel ein wichtiger Grund, um diesen Aequivalenten den Vorzug vor denjenigen zu geben, welche man bis jetzt angenommen hat.

Man weiss übrigens, dass die Stearinsäure, welches auch ihre wahre Formel sei, die Eigenschaft hat, sich in Margarinsäure umzuwandeln, sowohl durch Destillation als auch unter dem Einflusse von Salpetersäure.

Es bleibt noch übrig, an diese Formeln die der Oelsäure anzureihen, aber es fragt sich, ob man die wirkliche Zusammensetzung der Oelsäure kennt. Es ist möglich, dass diese Säure einmal in zwei oder mehrere verschiedene Fettsäuren zerlegt werden wird. Wie dem auch sei, so kann man sagen, dass man die Oelsäure von einem Kohlenwasserstoff $C_{88} H_{88}$ ableiten könnte, welcher Wasserstoff verloren hätte und welcher nun $C_{88} H_{80} O_5$ oder $C_{88} H_{84} O_7$ gäbe.

So können alle Fettsäuren, nach Laurent's Ansicht, von einem Kohlenwasserstoffe abstammen. Man gelangt in den meisten Fällen von einer auf die andere, indem man $C_4 H_4$, d. h. ein wirkliches Aequivalent Kohlenstoff und ein wirkliches Aequivalent Wasserstoff, eliminirt. Die äussersten Grenzen dieser Reihe der Verbrennung sind Kohlensäure $C_4 O_4$ und Wasser $H_4 O_4$.

Die Stearinsäure, das Wachs, das Cerosin würden höhere Producte in der Reihe sein als Margarinsäure und die folgenden und könnten daher dieselben durch Oxydation erzeugen.

IX. Kommt man andrerseits auf die Zusammensetzung des Traubenzuckers zurück, wie sie aus den Versuchen von Péligot hervorgeht, so findet man, dass dieser Körper

$$C_{48} H_{56} O_{28}$$

enthält, was man sich auf folgende Weise vorstellen kann:

Kohlensäure	C_{16}	O_{16}
Wasser	H_{24}	O_{12}
Kohlenwasserstoff	C_{32}	H_{32}.

Bei der geistigen Gährung sieht man, dass der Kohlenwasserstoff $C_{32} H_{32}$ sich mit $H_{16} O_8$ verbindet und 4 At. Alkohol giebt, von welchen jedes

$$C_8 H_{12} O_2$$

enthält.

Kurz, den Zucker kann man sich aus Kohlensäure, Wasser und einem Kohlenwasserstoff zusammengesetzt vorstellen. Alle

Fettsäuren lassen sich durch einen Kohlenwasserstoff, mit Sauerstoff vereinigt, darstellen. Der Zucker kann durch Gährung wenigstens zwei dieser Säuren, Essigsäure und Valeriansäure oder ihre respectiven Alkohole, nämlich den gewöhnlichen Alkohol und das Kartoffelfuselöl, erzeugen.

X. Wenn man so von der Margarinsäure $C_{68}H_{68}O_4$ ausgeht, so lässt man den Sauerstoff constant und es reicht hin, jedesmal C_4H_4 zu verbrennen oder auszuscheiden, um beinahe die ganze Reihe der Fettsäuren zu erhalten.

Oder wenn man von dem Kohlenwasserstoff C_4H_4 ausgeht, der von dem Zucker herkommen kann, so genügt es, eine grössere oder kleinere Anzahl Molecüle desselben zu condensiren, um verschiedene Kohlenwasserstoffe zu bilden, welche fähig sind, durch Vereinigung mit 4 At. Sauerstoff die vorzüglichsten bekannten Fettsäuren, und durch Vereinigung mit 2 At. Wasser die diesen Säuren entsprechenden Alkohole zu bilden, was bei der Bildung des Kartoffelfuselöls vorkommt.

XI. Wenn der im Zucker angenommene Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{32}$ sich nicht zerlegte, so würde mit ihm erhalten:

unbekannter Alkohol	$C_{32}H_{36}O_2$
unbekannte Säure	$C_{32}H_{32}O_4$.

Man sieht übrigens, dass man durch das Zerfallen dieses Kohlenwasserstoffes erhalten kann:

Valerianalkohol	$C_{20}H_{20}O_2$
Baldriansäure	$C_{20}H_{20}O_4$,

oder besser:

gewöhnlichen Alkohol	$C_8H_{12}O_2$
Essigsäure	$C_8H_8O_4$.

Wenn man andererseits sieht, mit welcher Leichtigkeit sich das Cyan C_4N_2 zu den Formen C_8N_4, $C_{12}N_6$ in den knallsauren und cyanursauren Salzen condensirt, so kann man auch schliessen, dass sich der Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{32}$, den wir oben vom Zucker ableiteten, ebenfalls condensiren und $C_{64}H_{64}$ und sogar $C_{96}H_{96}$, so wie dem zufolge auch alle Zwischenstufen hervorbringen und alle bekannten Fettsäuren und die ihnen entsprechenden Alkohole erzeugen kann.

XII. Um noch auf eine deutlichere und allgemeinere Art diese zwei Reihen von Erscheinungen auszudrücken, wollen

wir durch x die Molecüle C_4H_4 vorstellen; man sieht, dass, wenn man nach und nach 1, 2, 3, ... 17x verbrennt, so wird man von der Formel O_4x_{17}, welche die Margarinsäure vorstellt und wobei man O_4 constant lässt, zu den Formeln:

$$O_4, x_{17}, x_{16}, x_{15}, x_{14}, x_{13}, \ldots x_3, x_2, x_1$$

gelangen, welche beinahe die Reihe der Fettsäuren vollständig vorstellen.

Oder, wenn x das Methylen vorstellt, so wird man, indem sich 1, 2, 3, ... 16, 17 Atome Methylen condensiren, um sich mit O_4, welches constant bleibt, zu vereinigen:

$$x_1, x_2, x_3, x_4, \ldots x_{16}, x_{17}, O_4,$$

welches ebenfalls die Reihe der Fettsäuren vorstellt, erhalten.

So kann man, wenn man vom Wachs ausgeht, durch theilweise Verbrennung der Stearinsäure Margarinsäure, Aethalsäure u. s. w. bis zur Essigsäure und Ameisensäure daraus ableiten.

Geht man vom Methylen aus, so kann man nicht nur die Ameisensäure erzeugen, sondern durch verhältnissmässige Condensation des Methylens auch die Bildung der Essigsäure, Phocensäure, Aethalsäure, Margarinsäure u. s. w. einsehen. Es genügt zu diesem Zwecke, das Methylen zu finden, und nichts ist besser geeignet als der Traubenzucker, dergleichen zu liefern, weil er sich in Methylen, Kohlensäure und Wasser zerlegen kann.

Wir sind sogar sehr geneigt zu glauben, dass dieses Phänomen in den Pflanzen vorkommt, wenn man den Zucker der Stengel in dem Maasse verschwinden sieht, als sich die Frucht mit viel fetter Substanz, welche man so häufig angesammelt findet, bereichert.

Es ist daher möglich, dass der Zucker bei der Verdauung, indem er ein ähnliches oder condensirteres Oel erzeugt, bei der Fettbildung der Pflanzenfresser in's Mittel tritt; vom chemischen Standpuncte aus betrachtet, steht diesem Ausdrucke wenigstens nichts entgegen.

Zu bemerken ist, dass sich bei der Verdauung ganz natürlich diese besondere Gährung des Zuckers einstellen würde. In der That sind die Apparate, durch welche unsere Nahrung in das Blut gelangt, ausnehmend geeignet, alle gebildete Fette zu absorbiren. Eine der auffälligsten Eigenthümlichkeiten der Verdauung besteht ganz eigentlich in dieser Absorption, welche

durch die Chylusgefässe geschieht und welche die Aufmerksamkeit dermaassen auf sich gezogen hat, dass man neuerdings entdecken musste, dass der Magen auch eine grosse Rolle bei der Verdauung spiele, indem er einen Weg darbietet, auf dem alle löslichen Nahrungsmittel mit Hülfe der venösen Absorption in das Blut gelangen. Andererseits erscheint das immer sehr an Sauerstoff reiche Blut minder geeignet für die Hervorbringung der Erscheinungen, welche nichts mit der Verbrennung, die in seiner Masse geschieht, gemein haben.

XIII. So bilden sich zwei Grundansichten über den Ursprung des Fettes in den Thieren.

Die eine von ihnen betrachtet das Fett als präexistirend in den Nahrungsmitteln oder höchstens als fähig, sich in dem Magen zu bilden, wo die Nahrungsmittel noch ausser dem Bereiche des thierischen Organismus sind.

Zufolge der andern Ansicht erzeugen sich die fetten Substanzen in dem Blute selbst unter dem Einflusse der innersten Kräfte des thierischen Lebens und abhängig von den wesentlichsten Erscheinungen des Thierlebens.

Im ersten Falle würde die Erzeugung des Fettes einen Ueberschuss der Nahrung durch eine dem Thiere unzugehörige und den allgemeinsten Gesetzen seiner Oekonomie fremde Erscheinung benutzen. Im zweiten Falle müsste man im Gegentheile einen der wesentlichsten Grundzüge des thierischen Lebens in dieser Fähigkeit sehen, welche die Thiere hätten, in dem Blute selbst ihre Nahrungsmittel in Fett umzuwandeln, um sie im Fettgewebe aufzubewahren.

Wie dem auch sei, so geben wir für jetzt zu, dass das Thier sich von schon gebildetem Fett ernährt, und wir werden ferner untersuchen, ob es fähig ist, dasselbe in besonderen Fällen auf Kosten der zuckerhaltigen Stoffe hervorzubringen.

Demnach lassen wir jene frühere Meinung nicht zu, welche in der Bildung des Fettes das Resultat eines zusammengesetzten Vorganges sehen würde, wo alle Stoffe der Organe und des Blutes dazu bestimmt sein könnten, damit das Thier daselbst den für diese Bildung nöthigen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff fände.

Ferner lassen wir die von Liebig veröffentlichte Ansicht nicht zu, welche sich sehr der vorhergehenden nähert, da er

annimmt, dass *Fibrin*, *Albumin*, *Caseïn*, *Gummi* u. s. w. als Stoffe für die Erzeugung des Fettes durch Abgabe von Sauerstoff dienen können.

Unsere Ansichten sind demnach vollkommen von denen Liebig's verschieden, 1) darin, dass wir die Thiere als im Allgemeinen unfähig, das Fett in ihrem Organismus zu bilden, ansehen, während er glaubt, dass die Pflanzenfresser vollkommen zu diesem Zwecke organisirt sind; 2) darin, dass er annimmt, dass das Fett sich in dem Organismus und mit den Stoffen des Blutes bilde, während wir annehmen, dass es vollkommen gebildet in den Nahrungsmitteln vorhanden sei. Unserer Ansicht nach könnte es höchstens in dem Magen in einigen besonderen Fällen, welche unserer Beobachtung entzogen sind, durch eine besondere Gährung des Zuckers entstehen.

XIV. Wir werden uns nicht lange bei der Frage aufhalten, ob Fibrin, Albumin, Caseïn zur Fettbildung dienen können oder nicht. Liebig selbst scheint diese Ansicht verlassen zu haben, welche sich auf keine Thatsache stützt.

Aber es ist indessen nothwendig, von der Art und Weise zu sprechen, wie Liebig das Fett aus dem Zucker herleitet, denn sie unterscheidet sich sehr von der unsrigen. In der That würde nach seiner Meinung der Zucker, welcher

240 At. Kohlenstoff,
220 - Wasserstoff
und 110 - Sauerstoff

enthält, ungefähr

100 At. Sauerstoff

verlieren und so ein *neutrales Fett* geben, welches ungefähr

240 At. Kohlenstoff,
220 - Wasserstoff
und 10 - Sauerstoff

enthält, indem die ausgeschiedenen 100 At. Sauerstoff entweder zur Verbrennung eines andern Theiles der Nahrung oder eines Theiles des Zuckers selbst verwandt werden.

Es ist uns unbegreiflich, wie der Zucker einen neutralen fetten Stoff, welcher eine Fettsäure und Glycerin enthält, durch einen solchen Vorgang bilden könne. Wir begreifen wohl, dass man könne daraus Kohlenwasserstoffe ableiten, ihre Alkohole, ihre

Säuren, aber wir wissen nicht, wie das Glycerin daraus herkomme, und noch weniger, wie es sich gerade in dem Verhältnisse, wie es zur Neutralisation der Fettsäuren nöthig ist, bildet.

XV. Es ist jedoch nicht möglich, die Anhäufung des Fettes in den fleischfressenden Thieren anders zu erklären, als indem man annimmt, dass es von den Pflanzenfressern kommt. Aber wenn es sich um diese letzteren handelt, so kann man, indem man annimmt, dass sie dasjenige, welches die Pflanzen enthalten, benutzen, vermuthen, dass sie eine bestimmte Quantität bilden, mit Hülfe einer besondern Gährung des Zuckers, welcher einen Theil ihrer Nahrungsmittel ausmacht.

Diese letzte Ansicht wird sogar natürlicher, haben wir gesagt, wenn man sieht, dass die zuckerhaltigen Säfte ihren Zucker in dem Augenblicke verlieren, wo die Blüthe und die Frucht sich bilden, als wenn der Zucker der Säfte die Oele und das Fett, welches man in den Früchten und in den Samen findet, bildete.

Wenn wir, ungeachtet der für die Vermittelung des Zuckers bei der Bildung des Fettes in den Thieren günstigen Voraussetzungen, eine entgegengesetzte Ansicht angenommen haben, so geschieht diess, weil die Thatsachen uns im vollkommenen Einklange mit dieser zu stehen schienen und ganz entgegengesetzt der Hypothese, welche den Zucker bei der Bereitung des Fettes eine wesentliche Rolle spielen lässt.

Indessen stützt sich diese Ansicht, gegen die wir uns erheben, auf zwei aller unserer Aufmerksamkeit würdige Versuche, wegen der Namen der Beobachter, von denen sie herrühren, und wegen der Folgen, die daraus hervorgehen.

Die erste Thatsache ist von Huber beobachtet worden und bezieht sich auf die Bienen. Die zweite gehört Liebig an; sie bezieht sich auf das Mästen der Gänse.

XVI. Huber hat in der That gefunden, dass die mit Honig oder sogar mit Zucker ernährten Bienen das Vermögen besitzen, lange Zeit Wachs zu liefern; er schätzt selbst die Quantität des Wachses, welche der Zucker liefern kann. Alle Physiologen und Chemiker haben die Resultate Huber's wiederholt, ohne sie zu untersuchen, und haben mit ihm angenommen, dass das Wachs sich in den Bienen bilde bei der

Verdauung mit irgend welchem Nahrungsmittel, zum Beispiel mit Zucker.

Wir würden geneigt sein zu glauben, dass es sich hier mit einer Biene verhält wie mit einer Amme. Wenn letztere in ihren Nahrungsmitteln das Fett und das Proteïn, dessen ihre Milch bedarf, findet, so erzeugt sie die Milch für ihren Säugling und ihre Gesundheit leidet nicht darunter. Wenn man sie im Gegentheile ganz oder theilweise der fetten oder albuminösen Nahrungsmittel beraubt, so bringt sie ohne Zweifel Milch hervor, aber sie magert ab, und die Milch bildet sich auf Kosten ihrer eignen Substanz.

Wenn man sich nicht darauf beschränken wollte, zu untersuchen, ob die mit Zucker ernährten Bienen Wachskuchen bilden, und wenn man im Gegentheile suchen wollte, wie viel unter dem Einflusse eines solchen Mittels sie an Gewicht verlieren, wie viel sie an Fett verlieren, so würde man wahrscheinlich zu einem Schlusse kommen, welcher dem von Huber ganz entgegengesetzt ist.

Die Bienen fahren fort, während dieser Zeit mehr oder weniger mit ihrem eignen Fett vermischtes Wachs zu liefern, wenn sie blos zuckerhaltige Nahrung erhalten, ihr Wachs wird jedoch mehr und mehr flüssig wegen der Beimengung von Stearin oder Oleïn, was Huber bestätigt hat. Aber ohne Zweifel vermindert sich unter diesen Verhältnissen ihre Masse auf eine merkliche Art. Es ist diess ein Gegenstand, welcher gegenwärtig einen unserer Mitarbeiter, Hrn. Edwards, beschäftigt, und obgleich sich bedeutende Schwierigkeiten gezeigt haben, so dürfen wir glauben, dass sie für ihn nicht unübersteiglich sein werden.

XVII. Liebig drückt sich bei dieser Gelegenheit in einer neuen Abhandlung folgendermaassen aus:

„Eine magere Gans, welche 2 Kilogr. wiegt, nimmt in 36 Tagen um 2,50 Kilogr. zu, während welcher man ihr zur Mästung 12 Kilogr. Maïs giebt; am Ende dieser Zeit kann man daraus 1,75 Kilogr. Fett ziehen. Es ist evident, dass das Fett sich nicht ganz gebildet in der Nahrung vorfindet, denn diese enthält nicht $1/_{1000}$ Fett oder ähnliche Stoffe.“

Wir sind überzeugt, dass diese Erfahrung über die Mästung der Gänse vollkommen richtig ist, denn seine Angaben stimmen

ganz mit dem überein, was wir über die zu Strassburg, Dijon u. s. w. gemachten Erfahrungen wissen.

Aber wir begreifen nicht, wie Liebig*) hat übersehen können, dass der Maïs etwas Anderes als Stärkemehl enthalte, wenn es hinreicht, den Maïs mit Wasser zu zerreiben, um eine vollkommene Emulsion zu machen, wenn endlich die schon von einem von uns**) veröffentlichte Analyse des Maïs folgende Resultate gegeben hat, als:

Stärke	71,18
in Wasser von 100° unlösliche stickstoffhaltige Substanzen	11,66
fettes Oel	8,75
Holzfaser	6,17
Dextrin und Zucker	0,44
lösliche stickstoffhaltige Substanz	0,60
lösliche Salze von Kali, Natron, Kalk, phosphorsaurer Kalk, Kieselsäure, Eisenoxyd, Schwefel, ätherisches Oel, Farbstoff	1,20
	100,00.

XVIII. Um jeden der Samentheile besser kennen zu lernen, lässt man die Maïskörner 3 Stunden lang in kaltem Wasser aufquellen, darauf nimmt man mit Vorsicht das Episperm weg; dann schneidet man mit einem Längendurchschnitt in der Axe der Radicula das Samenkorn in zwei Theile, trennt das Perisperm ab, befreit den Embryo von dem Embryonarkörper und stellt so den letztern frei dar.

Die ersten Producte dieser Zerlegung, nach dem Austrocknen gewogen, geben:

das Episperm	6,00
das Perisperm	79,95
der Embryonarkörper	12,53
der Embryo	1,52
	100,00.

---

*) *Histoire naturelle agricole et économique du maïs, par Bonafous. 1836.*

**) Vergl. dagegen dieses Journ. Bd. XXVIII. 246. D. R.

1) Das Episperm zeigt 47,5 p. C. Holzfaser.

2) Das Perisperm, welches 0,8 des Gewichtes vom Samenkorn bildet, enthält:

Stärkemehl	80,00
stickstoffhaltige Substanz	13,03
Holzfaser	2,90
Oel	1,55
Salze etc.	2,52
	100,00.

So hat sich in dem Perisperm das Verhältniss der Stärke bedeutender gefunden, das der Holzfaser geringer und das des Oels bedeutend niedriger als in den Producten der allgemeinen Analyse.

3) Der Embryonarkörper enthält 63 p. C. Oel, ein bedeutend beträchtlicheres Verhältniss als das, welches man in dem Perisperm und in den anderen Theilen des Samenkornes gefunden hatte.

4) Endlich, in dem Embryo herrscht die stickstoffhaltige Substanz, welche zum grössten Theil in kochendem Wasser unlöslich ist, so bedeutend vor, dass dieser Körper, geglüht, geradezu reichliche Dämpfe von Ammoniak entwickelte; die holzige Substanz (Cellulose) betrug nur 0,6. Also

die Holzfaser herrscht im	Episperm,
die Stärke und die stickstoffhaltigen Stoffe im	Perisperm,
die stickstoffhaltigen Stoffe im	Embryo,
das Oel im	Embryonarkörper

vor.

In ökonomischer Hinsicht nimmt der Maïs nach dieser Zusammensetzung den ersten Rang unter den Getreidearten ein, da in der That, ausser seinem Gehalt an stickstoffhaltiger Materie, welcher beinahe dem der Samenkörner, die deren am meisten enthalten, gleich ist, kommt noch ein süsses und geniessbares Oel, welches er in so bedeutender Menge enthält, zu den ernährenden Eigenschaften. Demnach vereinigen wenige Naturproducte besser als der Maïs die für die Ernährung des Menschen und der Thiere nothwendigen Bestandtheile.

Das Gewebe des Samenkornes gestattet übrigens, von gewissen gebräuchlichen Operationen sich Rechenschaft zu geben;

wenn man zum Beispiel den Maïs auf dem Ofen trocknen lässt, verändert sich sein Geschmack und wird angenehmer, weil das Oel durch Infiltration in den stärkemehlhaltigen Theil, welcher den Cotyledon umgiebt, sich verbreitet; daraus kommt dann eine Art freiwilliger Würze durch die Vereinigung zweier Substanzen, deren jede für sich einen weniger angenehmen Geschmack hatte. Man kann durch die Oxydation oder das Ranzigwerden des Oels das Verderben des Maïsmehles besser erklären, als das des Getreides, und einsehen, auf welche Weise man diese Art des Verderbens aufhält, wenn man die Getreidekörner aufbewahrt, ohne sie zu mahlen. Das Oel ist dann beinahe vollkommen vor der Berührung der Luft durch die Decke der Körner geschützt.

Diese Decke ist sehr wenig durchdringlich, so dass die Frucht beim Erhitzen heftig mit Explosion aufplatzt und das aufgequollene und schneeähnliche Perisperm blosslegt, sobald der Dampf, welcher unter einem ziemlich starken Druck zurückgehalten wurde, sich entwickeln kann.

XIX. 0,446 Gr. Mehl von Maïs von *Jandrey* bei *Dôle*, *Département Jura*, haben übrigens gegeben 7,25 Cb. C. Stickstoff bei 22° C. und 0,7634 Barometerstand, das Gas über Wasser gemessen. Berechnet man Wasser und Asche, so findet man als Bestandtheile des Maïs:

13,042 p.C. Wasser,
2,077 - - Asche,
1,625 - - Stickstoff in dem Mehle in normalem Zustande,
1,850 - - Stickstoff in dem Mehle im trocknen Zustande,
1,882 - - Stickstoff in der organischen Substanz des Mehles.

Er enthält 12 p. C. stickstoffhaltige nährende Bestandtheile.

Maïs aus der Lombardei (Zea rostrata). 7 Maiskörner, welche 0,918 Gr. wogen, gaben:

Perisperm	0,835	90,068
Embryonen	0,082	9,932
	0,917	100,000.

1 Gr. derselben Frucht lieferte als Oel 0,078 Gr. oder 7,80 p.C.

Grosser weisser Maïs, bei Paris erbaut. 7 Samenkörner, welche 2,612 Gr. wogen, gaben:

Perisperm	2,340	oder	89,586
Embryonen	0,272	-	10,414
	2,612		100,000.

1 Gr. dieser Früchte gab an Fett 81 Milligr. oder 8,1 p.C.

Indem wir mit neuen Proben aus dem Handel eine vollständige Analyse wiederholten, erhielten wir:

Stärkemehl	71,0	
stickstoffhaltige Stoffe	12,0	in 3 verschiedenen Zuständen,
Fett	8,7	das eine fest, das andere flüssig,
Zellstoff	5,8	
Dextrin und Zucker	0,5	
Farbstoff	0,05	löslich in Aether, Oel u. Alkohol,
Salze	2,00	
	100,05.	

Neue Versuche, welche alle diese Thatsachen bestätigen, haben endlich bewiesen, dass das Fett des Maïs sich immer sehr nahe in der Menge von 7,5 bis 9,0 p.C. zeigt.

Obgleich man demnach in den Archiven der Wissenschaft alte Analysen findet, wie die von Lespes und Gohram, in welchen der Gegenwart eines Oels in dieser Frucht keine Erwähnung geschieht, so glauben wir doch versichern zu können, dass es keinen Maïs ohne Oel giebt und dass die Beobachter, welche dessen Gegenwart verkannt haben, in ihrer Behandlung mit Wasser, Oel und Stärke nur dieses Product übersehen haben.

XX. Endlich ist die völlige Abwesenheit des Oels in dem Maïs ganz und gar unzulässig; um sich davon zu überzeugen, reicht es hin, die Frage von physiologischem Standpuncte zu betrachten.

In der That, alle mit dem Maïs analogen Samenkörner enthalten Fett in grösserer oder geringerer Quantität; die folgenden Beispiele beweisen diess.

Reis. Zunächst werden wir die chemische Zusammensetzung und die Structur des Reises angeben, einer der Cerealien, welche am wenigsten Fett enthalten und in welcher man sonst sehr wenig stickstoffhaltige Materie vermuthete *).

Der Reis enthält wenigstens das Doppelte der grössten Menge stickstoffhaltiger Substanz, welche man bisher darin annahm, und diess erklärt besser, als man es bisher konnte, seine nährende Kraft.

Am untern Theile der mechanisch von ihrer holzigen Hülle befreiten Frucht beobachtet man einen kleinen Embryo, welcher 0,029 des ganzen Gewichtes ausmacht und welcher grösstentheils aus vegetabilischem Gewebe, aus einer unlöslichen stickstoffhaltigen Substanz, aus einer in kaltem und kochendem Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanz und aus einem Fett besteht; dieser Embryo fehlt gewöhnlich in den Körnern des verkäuflichen Reises.

Der getrocknete Kern ist zusammengesetzt aus folgenden Stoffen:

Stärke	87,52	bis	86,55
vegetabilisches Gewebe	3,44	-	3,00
unlösliche stickstoffhaltige Substanz	6,89	-	7,90
lösliche stickstoffhaltige Substanz	1,30	-	0,80
Dextrin und Zucker	0,50	-	0,53
fettes Oel	0,85	-	1,00
phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Kali, Chlorkalium, Kalk- und Kalisalze, organische Säuren, Spuren von Schwefel, ätherisches Oel, freie Säure	0,50	-	0,22
	100,00		100,00.

Man zieht leicht den grössten Theil der stickstoffhaltigen Substanz aus, indem man das mit kaltem Wasser zerriebene

*) Der erste Theil dieser Analysen von Reis wurde von einem von uns mitgetheilt und 1836 im *Traité de chimie* von Thénard veröffentlicht.

Reiskörn mit dem 50fachen seines Gewichtes warmen Wassers von 90° behandelt und dazu eine Lösung von Diastase in entsprechender Menge hinzufügt. Der Rückstand dieser Behandlung, welcher besonders die unlösliche stickstoffhaltige Substanz und das vegetabilische Gewebe enthält, giebt unmittelbar beim Erhitzen ammoniakalische Dämpfe; man scheidet übrigens die stickstoffhaltige Substanz durch schwache Kalilösung davon ab.

Der Reis (oder vielmehr das Perisperm), wie man ihn im Handel verkauft, enthält, je nach der Feuchtigkeit des Aufbewahrungsortes, verschiedene Wassermengen; gewöhnlich enthält er zwischen 0,08 und 0,20; er verdankt seine Halbdurchsichtigkeit dem Wasser, denn er wird durch Austrecknen undurchsichtig.

So viel wie möglich in dem luftleeren Raume oder an der trocknen Luft ausgetrocknet, absorbiren die in Wasser von 20° eingetauchten Reiskörner schnell diese Flüssigkeit, blähen sich auf und zerfallen; es ist diess ein leichtes Mittel, den zur Nahrung dienenden Reis zu zerkleinern. Will man im Gegentheile ein bedeutendes Volumen für die Körner haben, so genügt es, sie mit kaltem Wasser anzufeuchten und darauf in einen Ueberschuss von siedendem Wasser zu werfen.

Die anatomische Analyse des Reises von Piemont hat uns folgende Resultate gegeben:

20 Körner wiegen 0,459 Gr. =	Perisperm	454,5 Milligr. od.	99,0 p. C.
	Embryonen	4,6 - -	1,0 - -
		459,1	100,0.

Die Elementaranalyse des Reises:

normale Substanz	0,610 Gr.
2,147 Gr., bei 100° getrocknet, verloren	0,3125 Gr. od. 14,55 p. C.
Asche der getrockneten Substanz =	0,0051 - - 0,51 - -
Stickstoff	8 Cb. C.
Druck	76,6 Mm.
Temperatur	17,5°,

woraus man für den Reis im Normalzustande 1,55 Stickstoff ableitet, welcher 10 p. C. der stickstoffhaltigen Substanz ausmacht.

Nicht getrockneter gepulverter Hafer. 3,300 p. C. Fett.

Zerstossenes Korn. 1 Gr. gab 17,5 Milligr. oder 1,75 p. C. schön orangegelbes Fett.

XXI. *Schwerer afrikanischer Weizen.* Die zerstossene, hierauf mit Aether behandelte Frucht gab auf 1 Gr. 0,021 Gr. Fett oder 2,1 p. C.

Um mit dem Maïs diesen Weizen zu vergleichen, der übrigens an fetter Substanz reicher als der Reis und das Korn ist, muss man weiter gehen und dieser Massenanalyse eine zweckmässig ausgeführte anatomische Analyse vorausgehen lassen. Hier folgen die Resultate:

Perisperm	917	oder	98,602
Cotyledon u. Embryonarkörper	13	-	1,398
	930		100,000.

Man sieht, dass in diesem Weizen das Gewicht des Embryo's, auf die ganze Masse der Frucht bezogen, siebenmal kleiner ist als in den Früchten des Maïs.

Nimmt man an, wie wir oben für den Maïs gesehen haben, dass der Embryo in dem Weizen 60 p. C. Oel enthalte, so wird man in dem Maïs 6 p. C. Maïsöl haben, das aus dem Embryo stammt, und nur 0,7 p. C. für den Weizen.

Diese fetten Substanzen sind überall in dem Weizen, selbst in dem der heissen Länder, in grösserer Menge enthalten; folgendes Beispiel beweist es.

Weizen von Venezuela, geerntet an der Grenze der Weizencultur. 1 Gr. gab 26 Milligr. oder 2,6 p.C. Fett.

Hier folgt die Stickstoffbestimmung dieses Weizens:

Angewandte normale Substanz 0,547 oder getrocknet 0,484.

Gas	12,75	Cb. C.
Druck	0,7665	Mm.
Temperatur	14,75°	
Stickstoff	2,750	p. C. im normalen Zustande.
Zusammensetzung:	88,483	- - trockner Weizen,
	11,517	- - Wasser.

100 Th., bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, enthalten daher 3,108 Stickstoff.

XXII. Wir werden sogleich diese Angaben vervollständigen, indem wir zeigen, wie viel Fett sich in dem gewöhnlichen Weizen unseres Klima's vertheilt findet. Wir analysirten

Mehl, die feine Kleie und die grobe Kleie für sich, wie aus der Mühle kommen.

Durch Aether ausgezogenes Fett	Mehl	1,400	p. C.
	feine Kleie	4,800	- -
	grobe Kleie	5,200	- -
Fett, erhalten durch Behandlung von Schwefelsäure u. Wasser bei 100° und nachheriges Behandeln mit Aether	Mehl	1,560	p. C.
	feine Kleie	3,800	- -
	grobe Kleie	4,100	- -
Mittel aus diesen zwei Versuchen	Mehl	1,40	p. C.
	feine Kleie	4,30	- -
	grobe Kleie	4,65	- -

Nach dieser Behandlung mit Aether wurden die Rückstände rocknet, und gefunden:

Mehl 0,846 (genommen 1 Gr.)
feine Kleie 0,818
grobe Kleie 0,815.

Wenn man jetzt die Quantität Wasser und Fett hinzufügt, lche in diesen Substanzen vor der Behandlung mit Aether halten war, so hat man:

1 Gr. Mehl = 0,143 Wasser
0,014 Fett
0,846 Rückstand
1,003.

Feine Kleie = 0,136 Wasser
0,048 Fett
0,818 Rückstand
1,002.

Grobe Kleie = 0,136 Wasser
0,052 Fett
0,815 Rückstand
1,003.

Analyse der groben Kleie im normalen Zustande (getrock- im luftleeren Raume). 0,573 Substanz gaben 16,25 Cb.C. ckstoff bei 15° und 0,7673 Barometerstand, woraus man er- t, indem man Wasser und Asche mit in Rechnung bringt:

13,060 p.C. Wasser,
7,295 - - Asche,
3,355 - - Stickstoff in der getrockneten Kleie,
3,619 - - Stickstoff in der getrockneten Kleie, die mineralischen Substanzen abgezogen,
2,898 - - Stickstoff in der normalen Kleie.

XXIII. Man findet also in den Früchten der Gramineen überall Oel, nur ungleich vertheilt; der Embryo enthält viel, die Rinde weniger und der mehlige Theil noch weniger.

Man wird daher nicht erstaunen, dass wir, da wir wissen, ass der Maïs sehr reich an Fett ist, aus seiner so häufigen und so vortheilhaften Anwendung bei dem Mästen der Thiere diese Ueberzeugung erlangt haben, dass es seine fette Substanz ist, durch welche dieses Getreide mästet, während Liebig, überzeugt, dass der Maïs keine öligen Stoffe enthält, den entgegengesetzten Schluss von seiner Anwendung zieht und im Stärkemehl des Maïs den Ursprung des Fettes der Thiere, welche sich davon nähren, sieht.

Wir sind vollkommen versichert, dass, wenn sich Jemand die Mühe nimmt, die Analyse des Maïs zu wiederholen, er wie wir finden wird, dass er fast 9 p.C. Oel enthalte. Diese Menge wird weniger ausserordentlich erscheinen, wenn wir uns zurückrufen, dass der Embryo des Getreides stets sehr reich an Oel ist, dass der des Maïs besonders zwei Drittel seines Gewichtes davon enthält, und dass dieser Embryo, in Bezug auf die Frucht, in dem Maïs voluminöser ist als in den anderen Getreidearten, wie es auch schon Richard sehr wohl bemerkt hatte. Seitdem ist nichts leichter, als das Fettwerden durch Gebrauch dieser Nahrung zu erklären.

Es ist ganz evident, dass die mästende Kraft des so häufig angewandten Maïs nichts Erstaunliches mehr hat und dass die einfachste Weise, sie zu erklären, darin besteht, dass man annimmt, dass seine fettige Substanz als solche in die Thiere, welche sich davon nähren, übergehe und sie sich mehr oder weniger verändert dort ablagert.

XXIV. Aber von dem Gesichtspuncte, der uns leitet, aus betrachtet, muss man sich auch Rechenschaft von der nährenden Kraft gewisser, ganz bestimmt an fetten Stoffen ärmerer Substanzen geben.

So ist es in der That sehr leicht zu beweisen, dass eine
rt genährte Kuh, wenn sie 100 Kilogr. trocknes Heu frisst,
! Ltr. Milch liefert, welche ungefähr 1,5 Kilogr. Butter ent-
lten. Wenn unsere Ansichten gegründet sind, so müssen
r im trocknen Heu 1,5 p. C. Fett, welches fähig ist, Butter
erzeugen, finden. Nun hat uns die Analyse von verschie-
nen Proben zuerst 1,875 bis 2 Hunderttheile gegeben, und
r haben bei vollständigerem Erschöpfen durch starkes Zer-
ben und bei einer zweiten Behandlung mit Aether 3 bis 4
C. erhalten.

Boussingault wurde, ohne von unseren Versuchen Kennt-
s zu haben, durch dieselben Ansichten bewogen, dieselben Ver-
che anzustellen. Das Heu und das Grummet von guter Be-
affenheit gaben ihm ungefähr 2 p. C. Fett. Bei zwei Pro-
n von in der Blüthe geschnittenem Klee stieg das Verhältniss
n 3 zu 4 p.C.

Man kann daher behaupten, indem man sich auf die all-
meine Erfahrung der Landwirthe stützt, dass das von einer
lkenden Kuh consumirte Heu mehr Fett enthält als die Milch,
elche sie liefert. Nichts veranlasst uns daher, dieses Thier
s fähig zu betrachten, das Fett seiner Milch erzeugen zu
nnen, und Alles weist darauf hin, zu glauben, dass sie es aus
ren Nahrungsstoffen genommen hat.

XXV. Um sich genaue Rechenschaft von den in dieser Bezie-
ung durch verschiedene Nahrung erzeugten Resultaten zu geben,
ssten wir Analysen von verschiedenen Futterarten anstellen.
ier folgen einige unserer Resultate.

Stroh von afrikanischem Weizen. Markiger Halm, Aehre
it langen Haaren, volle, glatte, durchscheinende Körner.

Die verschiedenen Theile des Strohes wurden für sich ana-
sirt. Wir theilten es in drei Theile:

1) Unterer Theil, 0,25 der Länge, 1 Gr. gab: Fett, durch Aether und ein Gemisch von Aether und Alkohol gelöst — 0,031 Gr.
2) Oberer Theil, 0,25 der Länge, von der Aehre aus gerechnet, auf dieselbe Art behandelt, gab an fetter Substanz — 0,035 Gr.
3) Mittlerer Theil desselben Strohes, eben so behandelt, gab an fetter Substanz — 0,032 Gr.

Auf 100 Theile würde das Mittel dieser 3 Analysen an Fett 3,2 p. C. geben.

Weizenstroh aus der Gegend von Paris. 1 Gr. gab 24 Milligr. harziges, schwach gelb gefärbtes Fett, d. i. 2,40 p. C.

Frische Luzerne. 3 Halme, Blätter und Blüthen gaben:

70 Wasser
30 trockne Substanz (im luftleeren Raume getrocknet)
100.

1,313 feuchte Luzerne gaben 12 Cubikcentimeter Stickstoff bei 21° und 0,7695 Mm. B.; das ist:

1,053 p. C. Stickstoff.

0,414 trockne Luzerne gaben 13,50 Cubikcent. Stickstoff bei 21° und 0,7696 Mm.; das giebt:

3,685 p. C. Stickstoff in der trocknen Luzerne,
1,053 - - Stickstoff in der frischen Luzerne.

Diess kommt darauf zurück, dass die frische Luzerne 6 p. C. und die trockne Luzerne 23 p. C. nahrhafte stickstoffhaltige Substanz enthält.

1 Gr. Luzerne gab 0,035 Gr. grüne harzige fette Substanz oder 3,05 p. C.

Haferstroh. 1 Gr. gab 51 Milligr. dunkelgelbes harziges Fett, das ist 5,10 p. C.

Mehl von weissen Bohnen. 1 Gr. gab 20 Milligr. dunkelgelbes Fett, das giebt 2,0 p. C.

Runkelrüben. Getrocknete Substanz 14,83 p. C. Die getrocknete Substanz enthält 0,34 p. C. Oel und Fett; hieraus 100 Theile normale Runkelrüben = 0,05 fette Substanz.

Mohrrüben. Trockne Substanz 14 p. C. 100 Theile getrocknete Mohrrübe = 1,09 fette Substanz, darunter mit begriffen Carottin und Farbstoff.

100 normale Mohrrübe = 0,15 trockner Substanz, oder 100 : 1,09 = 15 : 0,1636 Fett, Carottin und Farbstoff.

Kartoffeln. Die Kartoffeln waren gross, gelb, geschält; trockne Substanz = 25 bis 26,3 p. C.

100 getrocknete Kartoffel = 0,32 Fett,
100 normale — = 0,08 -

XXVI. Diese Analysen, die ohne Zweifel noch vermehrt werden, stellen die unbestreitbare Existenz gewisser fetter Sub-

nzen in allen Futterarten auf. Man wird daher mit ziemli-
m Nutzen die Gehalte, welche sie liefern, in die Berechnung
Fütterung der Thiere eintreten lassen können.

Aber vom physiologischen Standpuncte aus angesehen, muss
n noch weiter gehen. Man könnte einigen Irrthum befürch-
, da wir zufällig genommenes Heu und ebenfalls zufällig
bachtete Ergebnisse an Milch vergleichen, obgleich es die
ttelwerthe sind. Ein directer Versuch wird ohne Zweifel
scheidender sein, indem er gestattet, die Menge der Butter
t der im Futter enthaltenen fetten Substanz, wie sie die Ana-
e giebt, zu vergleichen.

Dieser Versuch ist von Boussingault mit so viel Sorg-
t und in einem solchen Maassstabe angestellt worden, dass
r glauben, dass er die Landwirthe überzeugen wird.

Der Versuch dauerte ein Jahr. Er wurde mit sieben mel-
nden Kühen (Schweizerraçe) angestellt.

Die Milch wurde mit Sorgfalt nach zweimaligem Melken
ährend eines Tages gemessen.

Die sieben Kühe lieferten 17576 Liter Milch von im Mittel
035 spec. Gewicht. Hiernach kann man das Gewicht der Milch
f 18191 Kilogr. bestimmen.

Vielfach wiederholte Analysen, deren Resultate wenig dif-
riren, haben gezeigt, dass die Milch 3,7 p. C. vollkommen
n Wasser befreite Butter enthalte.

Hieraus folgt, dass die sieben Kühe im Jahre 673 Kilogr.
utter geliefert haben.

Während dieser Zeit hat jede Kuh in 24 Stunden 15 Ki-
gr. Heu, Grummet und Klee gefressen, das ist im Ganzen für
e sieben Kühe 38825 Kilogr. im ganzen Jahre.

Nun findet man aber, wenn man annimmt, dass 100 Th.
eu nur 1,8 Fett enhalten, dass die 38825 Kilogr. 689 des-
lben repräsentiren.

Setzt man voraus, dass der Mittelwerth sich bis zu 2 oder
p. C. erhebt, so erhält man im Ganzen 766 oder 1149 Ki-
grammen.

Berücksichtigt man die Anwendung des noch reichern
lees, so sieht man, dass sogar die letzte Menge noch bedeu-
nd überschritten wird.

Die erhaltene Butter beträgt aber nur 673 Kilogr.

Um also z. B. eine Quantität Butter von 67 Kilo[g] erzeugen, frisst eine Kuh eine Menge Heu, die wenigste Kilogr. und wahrscheinlich 100 Kilogr. Fett oder selbst mehr enthält.

XXVII. Wir haben durch eine gründlichere Prüfu[ng] kannt, dass die fetten Substanzen, welche wir in den Nahrun[gsmit]teln beobachteten, sich darin in grösserer Menge finden, als [an]fangs glaubten. Glücklicherweise war es uns möglich, diese Coëfficienten auf einen zu Bechelbronn mit einer ausgesu[chten] seit langer Zeit beobachteten Kuh angestellten Versuch a[nwen]den zu können; sie war in dem Zustande, dass die Pro[duction] der Milch beinahe constant blieb. Diess ist ein wichtiger bei Untersuchungen dieser Art; wir werden wahrscheinli[ch Ge]legenheit haben, auf denselben zurückzukommen.

Die dem Versuche unterworfene Kuh ist *Esméralda*, im Stall von Bechelbronn; sie hatte den 26. Septembe[r ge]kalbt. Bis mit dem 22. Januar empfing diese Kuh die ge[wöhn]liche Ration für vier und zwanzig Stunden, damals [beste]hend aus:

Grummet	5 Kilogr.
Oelkuchen	1 -
weissen Rüben	30 -
Weizenspreu	1 -

Die unter Einfluss dieser Nahrung von der *Esmérald[a er]*zeugte Milch betrug im Monat Januar:

Januar.	Milch in 24 Stunden. Liter.
1.	7,50
2.	7,00
3.	7,00
4.	7,00
5.	6,50
6.	6,00
7.	7,00
8.	7,50
9.	7,00
10.	6,00

Januar.	Milch in 24 Stunden.
	Liter.
11.	6,50
12.	7,00
13.	6,50
14.	6,50
15.	7,00
16.	6,00
17.	6,50
18.	6,00
19.	6,50
20.	6,50
21.	6,00
22.	6,00.

r Mittelwerth der während der acht diesem Versuche ehenden Tage erhaltenen Milch war 6,30 Kilogr. für aden.

m 23. Januar war die von der Kuh verzehrte Ra-

Heu	7,50 Kilogr.
zerschnittenes Weizenstroh	4,50 -
Runkelrüben	27,00 -

glich wurde für die Analyse eine Probe von jedem der gsmittel genommen.

t diesem Futter war die erhaltene Milch:

Januar.	Milch in 24 Stunden.
	Liter.
23.	6,50
24.	6,00
25.	6,00
26.	6,00
27.	6,00
28.	6,50
29.	6,50
30.	6,50
Mittel aus 8 Tagen	6,30.

e erzeugte Milch ist merklich die geblieben, wie sie es neuen Ration war

Die Gewichtsbestimmung der Excremente dieser Kuh dau
erte 4 Tage, vom 24. bis 27. Januar. Um diese Bestimmu
zu erleichtern, wurde die Kuh in einen Stall gebracht, dess
Boden mit Steinplatten belegt war.

Der feuchte Mist wurde jeden Abend gewogen; nachde
er gut gemischt worden war, wurde eine Probe von 500 G
genommen, die hierauf im Trockenofen getrocknet wurden. M
kannte demnach die Menge der in den feuchten Excremen
enthaltenen trocknen Substanz.

Erhaltene Producte von einer Kuh in 24 Stunden.

Datum.	Feuchte Excremente.	Gew. der z. Trocknen genommenen Proben.	Gew. der getrockneten Proben.	100 Theile Excremente enthalten an getrockneten Stoffen.	Gelieferte Excremente einer Kuh in 24 Stunden.	Erhaltene Milch während der Bestimmung.	
	Kilogr.	Gr.	Gr.		Kilogr.	Liter.	Kilogr.
24. Januar	18,500	500	84,0	16,8	3,108	6*)	6,180
25. Januar	19,000	500	88,4	17,7	3,363	6	6,180
26. Januar	28,250	500	88,5	17,7	4,115	6	6,180
27. Januar	19,750	500	82,5	16,5	3,259	6	6,180
	85,500				13,845	24	24,720

*) Das Litre Milch wog 1030 Gr.

Um die in den consumirten Nahrungsmitteln und in den ieferten Producten enthaltenen fetten oder wachsartigen Subnzen zu bestimmen, wurden diese verschiedenen Substanzen rst mit heissem Wasser behandelt, hierauf getrocknet, um sie erst der Einwirkung von Aether und dann der Einwirkung es Gemisches von Aether und kochendem Alkohol zu unterrfen. Bei der Runkelrübe und dem Mist wurde mit den cknen Substanzen gearbeitet; das Heu und das Stroh wurden r vorläufigen Austrocknung nicht unterworfen, sie wurden so l als möglich zertheilt und dann, nach der ersten Behandlung, Pulver zerrieben, bevor sie einer neuen Behandlung mit sungsmitteln unterworfen wurden.

Die Menge des in der Milch enthaltenen Fettes wurde ch der von Péligot angeführten Methode bestimmt.

Nahrungsstoffe.

		Fett in 100 Th.
Heu	erster Versuch	3,6
	zweiter Versuch	3,9
Stroh	erster Versuch	2,4
	zweiter Versuch	2,0
Nicht getrocknete Feldrüben *)		0,1.

Producte.

		Fett in 100 Th.
Im Trockenofen getrocknete Excremente	erster Versuch	3,3
	zweiter Versuch	3,9
Milch		3,7.

Man kann daher für das Verhältniss der fetten Substanzen nnehmen:

	In 100 Th.
Heu	3,7
Stroh	2,2
Rüben	0,1
trockne Excremente	3,6
Milch	3,7.

*) Braconnot hat 1839 aus dem Albumin der Runkelrübe eine achsartige Substanz und eine flüssige Fettsäure ausgezogen (*Annal.*

Uebersicht über den zu Bechelbronn angestellten Versuch.

Nahrungsmittel, von der Kuh in vier Tagen consumirt.			Von der Kuh in vier Tagen gelieferte Producte.		
Namen der Nahrungsstoffe.	Gewicht der Nahrungsstoffe.	Fett, in den Nahrungsstoffen enthalten.	Namen der Producte.	Gewicht der Producte.	Fett, in den Producten enthalten.
	Kilogr.	Gr.		Kilogr.	Gr.
Rüben	108	108	Milch	24,720	915
Heu	30	1110	trock. Excremente	13,845	498
Stroh	18	396			
Fett der Nahrungsstoffe		1614	Fett der Producte		1413.
		1413			
Angesetztes oder verbranntes Fett		201			

Der natürlichste Schluss, der sich aus diesem Versu ziehen lässt, ist, dass die Kuh aus ihren Nahrungsmitteln alles Fett, welches sie enthalten, auszieht und dieses in Bu umwandelt.

---

de chim. et de phys. T. LXXII. p. 428). Payen hatte schon in der Rübe zwei fette Stoffe gefunden, wovon der eine bei + flüssig, der andere bei dieser Temperatur fest war (*Bulletin d Société d'Encouragement, 21. année, p. 261*).

XXVIII. Vielleicht könnte man nach Belieben, jedoch immer in gewissen Grenzen, das Verhältniss der Butter in der Milch, so wie ihre Natur, verändern lassen. Um diess z. B. zu beweisen, genügt es, sich zu erinnern, dass die Butter der Kühe in derselben Localität sich, je nachdem sie grünes Futter fressen oder dass sie mit trocknen Nahrungsstoffen gefüttert werden, so verändern kann, dass die Butter aus den Vogesen zum Beispiel im Sommer 66 Margarin auf 100 Oleïn und im Winter bis zu 186 Margarin auf 100 Oleïn enthält. Im ersten Falle weiden die Kühe im Gebirge, im zweiten fressen sie trocknes Futter im Stalle.

Man wird aber ohne Zweifel hier lieber einen directen und, wie uns scheint, schlagenden Beweis finden; wenn man die Hälfte der Ration an Heu für eine Kuh durch eine aeq. Menge von an Oel noch reichen Rübsenkuchen ersetzt, so erhalten sich die Kühe in gutem Zustande, aber die Milch liefert eine flüssigere Butter, und diese Butter besitzt, bis zu einem unerträglichen Grade, den dem Rübsenöl eignen Geschmack.

Dieser Erfahrung des Einen von uns ist nichts entgegenzusetzen, und man muss daraus schliessen, dass die fetten Stoffe der Nahrungsmittel manchmal mehr oder weniger verändert in die Milch übergehen, um daraus Butter zu bilden.

Wenn sich ein einsichtsvoller Landwirth, durch hinreichende chemische Kenntnisse geleitet, diesen Versuchen unterzöge, so würde er, wir zweifeln nicht daran, bald dahin gelangen, die Quantität und den Geschmack der Producte nach Belieben durch klug geführte Abänderungen in der Natur der seinem Vieh gegebenen Nahrungsstoffe verändern zu können.

Man erinnert sich in der That, dass vor einigen Jahren der Eine von uns Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzenfresser mittheilte. Er stellte in diesen Untersuchungen auf, dass die Nahrungsstoffe um so ernährender erscheinen, je mehr Stickstoff sie enthalten; er hat daraus eine Tabelle ernährender Aequivalente abgeleitet, die von den Landwirthen mit Wohlwollen und einigen Vortheilen aufgenommen worden ist. Bei Erweiterung der Untersuchungen wurde er darauf geführt, die Ration einer melkenden Kuh nur aus Wurzeln zusammenzusetzen. Er wusste übrigens, dass man einen Zugochsen oder ein Pferd mit einer Ration dieser Art ernähren könnte; aber der

Hirt prophezeite einen schlechten Erfolg von dieser Ration, weil man den Zusatz einiger Kilogrammen gehackten Strohes oder Waizenspreu unterlassen hatte, die man gewöhnlich zu den Wurzeln setzt. Die Voraussage bestätigte sich, die Kuh litt unter dieser neuen Lebensweise.

Hier geht, wie bei vielen anderen Gelegenheiten, die Praxis der Theorie voran, denn der so allgemeine Gebrauch, zu dem Futter melkender Kühe und zu mästender Thiere Oelkuchen und ölhaltige Körner zuzusetzen, ist eine sehr günstige Präsumtion für die Ansicht, welche wir unterstützen. Dieser Gebrauch und die so gut bestätigten Wirkungen des Maïs und der Kleie beim Mästen bilden Beweise von viel grösserem Werth als alle die, welche wir aus den in unseren Laboratorien erhaltenen Resultaten ziehen können.

XXIX. Es fragt sich, ob das, was wir oben von dem durch einen von uns angestellten Versuche mit sieben Kühen gesagt haben, sich auf alle Fälle anwenden lasse. Wir zögern nicht, diess zu behaupten.

Es geht aus allen diesen Angaben hervor, dass, wenn man 100 Kilogr. Heu, Klee und getrocknetes Grummet, und noch besser ihr Aequivalent in grünem Futter, von Kühen fressen lässt, man im Mittel 42 Liter Milch erhält.

Man findet ebenfalls im Mittel, dass 28 Liter Milch enthalten und liefern 1 Kilogr. Butter.

Hieraus folgt, dass 100 Kilogr. trocknes Heu 1,50 Kilogr. Butter liefern.

Nun zeigt aber die Analyse im trocknen Heu eine Quantität fette Substanz an, die sich wenigstens bis zu 3 oder oft 4 p.C. erhebt; das ist eine Menge, die grösser ist als die, welche die daraus erhaltene Milch enthält, und die zugleich geeignet ist, das sich in den Excrementen des Thieres findende Fett zu repräsentiren.

Riedesel, ein Landwirth, welcher über diesen Gegenstand eine genaue Untersuchung anstellte, betrachtet die Resultate auf anedre Art; er unterscheidet, indem er die Nahrung der Kuh in zwei Theile theilt, die Ration zur Unterhaltung und die zur Milchbildung.

Nach ihm erfordert eine Kuh, die 600 Kilogr. wiegt, 10 Kilogr. trocknes Heu zu ihrem Unterhalt. Bei diesem Futter könnte sie daher keine Milch liefern, ohne abzumagern.

Aber für jedes Kilogr. Heu, welches sie über diese 10 Kilogr. zum Unterhalt frisst, liefert sie 1 Litre Milch, so dass sie, wenn sie 20 Kilogr. Heu frisst, 10 Liter Milch liefern würde.

Diese Resultate stimmen mit unseren eignen Angaben überein, nur erfordern sie eine andere Erklärung.

So würde man nach uns sehr unrecht thun, anzunehmen, dass eine Kuh aus 10 Kilogr. trocknem Heu 10 Liter Milch ausziehen kann.

Diess scheint uns unmöglich, aus dem Grunde, dass 10 Liter Milch 0,370 Kilogr. Butter enthalten, während 10 Kilogr. trocknes Heu nur 0,300 Kilogr. Fett enthalten.

Uebrigens verhält sich die Sache auch nicht so. Wenn eine Kuh nur 10 Kilogr. trocknes Heu verzehrt, so consumirt sie alle Stoffe, die sie daraus ausziehen kann, seien sie nun stickstoffhaltige, fette oder zuckerhaltige. Aber sobald man ihr 20 Kilogr. trocknes Heu giebt, so wird sie darin zuckerhaltige oder ähnliche Stoffe in grösserer Menge finden, als zu ihrer täglichen Ration hinreichend ist, und nichts wird sie verhindern, unter der Form von Milch einen Theil dieser zuckerhaltigen Stoffe, einen Theil der stickstoffhaltigen Stoffe und fast die ganze Menge des Fettes davon zurückzuhalten.

Man weiss übrigens, dass, sobald als die Kuh fett wird, indem die Ration dieselbe bleibt, die Menge der Milch in dem Verhältnisse, als das Thier an Gewicht wächst, abnimmt und zwar in einem Verhältnisse, welches wir bald aufstellen werden.

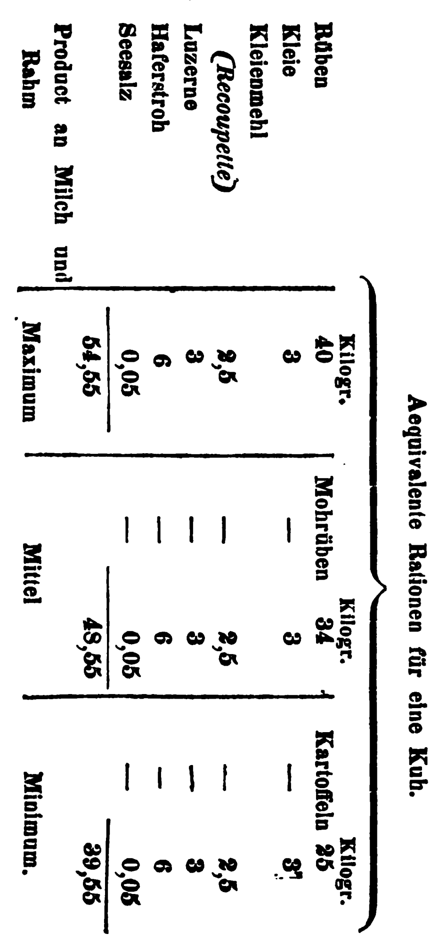
Wie alle Thiere, muss die Kuh täglich eine gegebene Menge Wärme erzeugen, und sie entwickelt diese gewiss vermittelst der löslichen Stoffe, die ihr Blut enthält, ehe sie die unlöslichen Stoffe, als die neutralen fetten Substanzen, welche der Chylus unaufhörlich hineinführt, angreift.

Bei der geringen Ration von 10 Kilogr. also consumirt eine Kuh alles was sie absorbirt; sobald sie 20 Kilogr. frisst, so beginnt sie eine Scheidung, indem sie gewisse Körper consumirt, andere reservirt, und überdiess findet sie die 0,370 Kilogr. Butter, welche ihre Milch enthält, in dem erhaltenen Heu, in

welchem die Analyse in der That mehr als 0,700 Kilogr. f
Substanz angiebt.

XXX. Aber wenn es wahr ist, dass das Heu genug f
Substanz enthält, um die Butter zu bilden, die in der von (
Thiere gelieferten Milch enthalten ist, das sich davon ernä
so fragt es sich, ob man dasselbe Resultat erhalten wü
wenn die Kuh mit Nahrungsstoffen anderer Art gefüttert w

Die Antwort wird nach den genauen Angaben, welche
Hrn. Damoiseau verdanken, leicht sein.



Aequivalente Rationen für eine Kuh.

	Kilogr.		Kilogr.		Kilogr.
Rüben	40	Mohrüben	34	Kartoffeln	25
Kleie	3	—	3	—	3
Kleienmehl (Recoupette)	2,5	—	2,5	—	2,5
Luzerne	3	—	3	—	3
Haferstroh	6	—	6	—	6
Seesalz	0,05	—	0,05	—	0,05
	54,55		48,55		39,55
Product an Milch und Rahm	Maximum		Mittel		Minimum.

Um den wahren Sinn dieser Ausdrücke besser begreifen können, müssen wir hinzufügen, dass das Minimum an Milch ter war, das Mittel sich bis zu 9 oder 10 Liter erhob und Maximum bis zu 15 Liter täglich steigen konnte *).

	Aequivalente Rationen für eine Eselin.						Ration für eine Ziege.	
		Kilogr.		Kilogr.		Kilogr.		Kilogr.
Rüben		14,000	Mohrrüben	11,900	Kartoffeln	8,744	Rüben	5,900
Kleie (*Remoulage*)		1,050	—	1,050	—	1,050	—	0,500
Kleienmehl		0,955	—	0,955	—	0,955	—	0,460
Luzerne		1,050	—	1,050	—	1,050	—	0,500
Haferstroh		2,100	—	2,100	—	2,100	—	1,000
Seesalz		0,020	—	0,020	—	0,020	—	0,010
		19,175		17,075		13,919		8,370
Product an Milch und Rahm		Maximum		Mittel		Minimum.		Maximum.

*) Bei den Landwirthen, welche Paris versorgen, und in grossen

Nimmt man die wahren Aequivalente der Kartoffeln, Möhren und Rüben, so sieht man aus den mit der Eselin angestellten Versuchen, dass die Kartoffeln das Minimum der Milch geben, ganz wie man es bei den Kühen beobachtet hatte.

XXXI. Wir wollen jetzt den wahren Werth dieser verschiedenen Nahrungsstoffe berechnen und zuerst als Beispiel die Rübenfütterung nehmen. Sie besteht aus 40 Kilogr. Rüben und 14,55 Kleie, Luzerne und Stroh, welche, wie es scheint, einzig bestimmt sind, den Magen der Thiere zu füllen, wie man es in der That allgemein glaubt. Die chemische Analyse wird uns sogleich lehren, was man von dieser Ansicht halten muss.

Das Haferstroh enthält nicht weniger als 5 p.C. harziges Fett, die Luzerne enthält 3,5 p.C., die Kleie 5 p.C.

Hieraus folgt, dass durch die Fütterung einer melkenden Kuh in der Wirthschaft von Damoiseau eintreten:

5,5 Kilogr.	Kleie u. Kleienmehl	à 5 p.C.	= 0,275 Kilogr.	fettige Substanz,
3,0 —	Luzerne . . .	à 3 - -	= 0,090 —	fettige Substanz,
6,0 —	Haferstroh . .	à 4 - -	= 0,240 —	fettige Substanz,
			0,605.	

Diess sind daher 600 Gr. Fett, eine Menge, welche mehr als hinreichend ist, um nicht nur 10 Liter Milch, sondern sogar 15 Liter sehr rahmhaltige Milch zu erzeugen, welche Quantitäten 400 — 550 Gr. Butter enthalten.

Erhält die Kuh ausserdem 40 Kilogr. Rüben, so findet sie in diesem neuen Nahrungsmittel 6 Kilogr. feste, aus Zucker gebildete Substanz, welche sie verbrennt, 20 Gr. Fett, welches sie in die Butter übergehen lässt, und stickstoffhaltige Substanzen, welche sie in Caseïn umwandeln kann.

Das Rübenwasser ist übrigens nicht unnütz, es ist sowohl zur Erzeugung der Milch als in den verschiedenen Lebensfunctionen des Thieres nothwendig.

Städten überhaupt, werden die Kühe, welche durch Fettwerden oder durch andere Ursachen wenig Milch geben, abgeschafft. Es geht hieraus hervor, dass das Mittel der erzeugten Milch in diesen Orten höher steigt.

Wenn man einer Kuh 25 Kilogr. Kartoffeln giebt, so erhält sie wenigstens 6 Kilogr. trockne Substanz. Diese Substanz enthält wenigstens 20 Gr. Fett, begleitet von viel Stärkemehl, welches sie in Zucker umwandeln kann, und von albuminhaltigen Stoffen, welche in die Verdauung eingehen. Wenn die Kartoffel weniger Milch als die Rübe liefert, so hängt diess ohne Zweifel davon ab, dass sie weniger Wasser enthält.

Nach der Analyse bedarf es fast 33 Kilogr. Möhren, um 40 Kilogr. Rüben zu ersetzen, aber die Möhrenfütterung ist durch andere Rücksichten bedingt, welche sich auf die ökonomische Erzeugung der Milch beziehen *).

Es geht aus dieser Untersuchung hervor, dass man einer Kuh statt 20 Kilogr. trocknes Heu, welches sie erhalten sollte, geben kann: 14 Kilogr. Haferstroh, Kleie oder Luzerne und 6 Kilogr. Rüben oder Kartoffeln, im Ganzen 20 Kilogr.

Bei der letzten Fütterung macht die Rübe oder die Kartoffel die Ration zum Unterhalt aus und erhält das Leben des Thieres durch ihren Zucker oder ihr Stärkemehl. Das Haferstroh, die Kleie und die Luzerne liefern im Gegentheile den grössern Theil des nöthigen Fettes zur Erzeugung der Milch.

XXXII. Wenn wir jetzt versuchen, zu den Erscheinungen beim Mästen der Thiere überzugehen, so finden wir eine so genaue Anwendung der Grundsätze, welche wir aufgestellt haben, dass, wenn auch einige Puncte unerklärt bleiben, wir doch hoffen dürfen, die Erklärung wenigstens durch die Landwirthe zu erhalten, welche sich den nothwendigen Versuchen widmen werden, um die Ansichten zu prüfen, welche so viel Interesse für sie haben.

Geht man von den Zahlen aus, welche aus den Versuchen von Riedesel hervorgehen und die übrigens bis auf einige Puncte mit den Angaben übereinstimmen, welche wir uns haben selbst verschaffen können, so gelangt man zu folgenden Resultaten.

---

*) Diese Nahrung wird für die weniger gut melkenden Kühe aufgehoben, bei welchen man noch die Güte der Milch schwächen will, um durch dieses Product die Milch der Frauen zu ersetzen. Man begreift, dass diess geschieht, um einen zu schroffen Uebergang zu vermeiden, wenn die Milch der Amme wegbleibt.

Nach Riedesel würde man finden, dass ein Ochse, der 600 Kilogr. wiegt, sein Gewicht behält, wenn er täglich 10 Kilogr. trocknes Heu frisst. Beim Mästen würde derselbe Ochse zu seiner vollständigen Nahrung 20 Kilogr. trocknes Heu täglich erfordern und er könnte bei dieser Fütterung 1 Kilogr. an Gewicht gewinnen.

Betrachten wir die Versuche von Riedesel, so nehmen wir mit diesem Landwirth an, da sie zu günstige Resultate darbieten und das Maximum der ernährenden Kraft des Heues oder seiner Aeq. geben, dass 10 Kilogr. Heu ungefähr 10 Ltr. Milch oder auch fast 1 Kilogr. Rindfleisch liefern können; es bleibt zu wissen übrig, worin die Vermehrung von 1 Kilogr. am Gewicht des Ochsen besteht.

Hier ka n man nun aber sehen, wie sich dieses Kilogramm zersetzt. Nimmt man an, dass die fette Substanz des Heues durch das Thier aufgenommen sei, sogar, dass sie in die Milch der Kuh übergehe, so findet man, dass der Ochse ungefähr 0,370 Kilogr. Fett assimilirte. Es bleiben daher 0,630 Kilogr. feuchtes Fleisch, welches 0,160 Kilogramm trocknes Fleisch enthält.

Hieraus folgt, dass der mästende Ochse, selbst wenn man voraussetzt, dass er in seinen Geweben die ganze fette Substanz des Heues, welches er frisst, aufnehmen kann, dennoch nur höchstens die Hälfte der stickstoffhaltigen Substanz, welche von der Kuh unter der Form von Milch ausgezogen werden würde, und dass er die ganze Menge des nährenden Stoffes, welchen die Kuh in Milchzucker umwandelt, verliert.

Es bedarf dieser Betrachtung gar nicht, um zu zeigen, wie gross der Unterschied zwischen dem Ochsen und der Kuh ist, hinsichtlich des Vortheils, welchen sie zu Gunsten des Menschen aus der Nahrung ziehen. In der That, in diesem Beispiele, welches wir von Riedesel entlehnen, um die Ansichten festzustellen, liefert die Kuh, welche 10 Kilogr. Heu über ihre Ration zum Unterhalte consumirt hat, 10 Liter Milch, welche 1,4 Kilogr. trockne Substanz vertreten, während der Ochse sich nur um 1 Kilogr. bei derselben Nahrung vermehrt hat, und in diesem Kilogramme macht das in den Geweben des Thieres aufgenommene Wasser gewiss die Hälfte aus; hieraus folgt, dass es Uebertreibung sein würde, anzunehmen, dass der Ochse

0,500 Kilogr. trockne Substanz aufgenommen hätte, indem er sich mit denselben Stoffen nährt, woraus die Kuh 1,400 Kilogr. in der Milch geliefert hat.

Die milchgebende Kuh zieht daher zum Vortheil des Menschen aus derselben Fütterung eine Menge Nahrungsstoff, welche das Doppelte von dem übersteigen kann, was ein Ochse daraus aufnehmen würde.

Wir wollen jedoch sehen, ob diese Ansichten mit der allgemeinen Erfahrung übereinstimmen, und untersuchen, ob die Verhältnisse, welche wir zwischen der Ausscheidung von Milch und dem Fettwerden angenommen haben, durch die Praxis bestätigt werden.

XXXIII. Hier folgt eine Bemerkung, welche wir Hrn. Yvart verdanken; sie giebt den Ueberblick über eine lange Reihe von Thatsachen.

Die Ausscheidung von Milch, sagt dieser geschickte Thierarzt, scheint sich mit der des Fettes zu verändern.

Wenn eine milchgebende Kuh fett wird, so vermindert sich die Menge der Milch.

Die besten Raçen bleiben nach dem Kalben lange Zeit mager. Bei gewissen englischen Raçen, deren Fettzellgewebe sehr entwickelt ist (z. B. die Raçe von Durham), kann die Menge der Milch nach dem Kalben sehr beträchtlich werden, aber die Thiere werden bald fett. Die Ausscheidung von Milch dauert nicht so lange wie bei den holländischen und flandrischen Kühen.

Die englischen Schweine, welche viel mehr Fett als die französischen bilden, sind selten zugleich gute Muttersauen, d. h. sie geben wenig Milch.

Wenn man annimmt, dass ein solcher Zusammenhang zwischen der Bildung der Milch und der des Fettes besteht, so ist man auch ziemlich nahe, anzunehmen, dass die zu der Milchbildung unumgänglichen fetten Substanzen nicht weniger nothwendig zu der Fettbildung der Thiere sind.

XXXIV. Es fragt sich noch, ob Umstände eintreten können, unter welchen man Thiere mit fettfreien Nahrungsstoffen mästen könnte.

Wir gestehen, dass uns nicht ein Beispiel vorgekommen ist, woraus man diess vermuthen könnte.

Ein sehr geschickter Landwirth hat z. B. die Wirku
Kartoffeln beim Mästen der Schweine versucht, und er ha
dahin gelangen können, sie durch dieses Futter zu mäste
nigstens nicht schnell, wenn er nicht Talgtrestern hinzu
welche, wie man weiss, noch eine beträchtliche Meng
enthalten.

Andrerseits haben wir mit zwei Schweinen Versuch
gestellt, die uns ganz beweisend scheinen und aus w
hervorgeht, dass, während zwei Schweine von Ham
welche 30 Kilogr. Gluten und 14 Kilogr. Stärkemehl g
sen hatten, nur um 8 Kilogrammen zugenommen hatten,
andere Thiere, von derselben Raçe und demselben Ge
welche in derselben Zeit 45 Kilogr. gekochtes Fleisc
Schöpsköpfen gefressen hatten, das 12—15 p. C. Fett e
um 16 Kilogr. zugenommen hatten. Indess nach der El
taranalyse zu urtheilen, waren diese Nahrungsstoffe äqui
Die erste Ration enthielt in der That: trocknen Kleber 12 K
ferner Stärkemehl 14 Kilogr. Die zweite enthielt: tr
Fleisch 9,5 Kilogr. und Fett 7 Kilogr. Also waren die
gen von Kohlenstoff und Stickstoff sogar in der vegetabil
Nahrung noch etwas grösser; aber diese zwei Rationen
darin sehr verschieden, dass die animalische Nahrung eine
Fett enthielt, äquivalent der, welche die andere im Stärk
einschloss.

In einem zweiten Versuche hatten vier andere Sch
die mit gekochten Kartoffeln, Möhren und etwas Korn ge
waren, um 53,5 Kilogr. zugenommen, während vier
Schweine, von demselben Alter und unter denselben Beding
mit Fleisch von gekochten Schöpsköpfen gefüttert, 103 K
gewonnen hatten.

Stellt man die Gewichtszunahme eines Thieres, w
gemästet wird, durch 50 p. C. Wasser, 33,3 p. C. Fett und
p. C. stickstoffhaltige Substanz dar, so ergiebt sich, da
grössere Theil des Fettes sich in den Geweben des T
ansetzt.

So hatten die ersteren Schweine 6,7 Kilogr. Fett g
sen und um 5,2 Kilogr. zugenommen. Die vier letzteren
ten 8,4 Kilogrammen gefressen und 6,7 Kilogrammen an Ge
gewonnen.

Hier folgt die Zusammensetzung eines abgehäuteten Schöpskopfes, damit man die Nahrung der fleischfressenden Schweine mit der anderer Nahrung unterworfener Schweine sorgfältig vergleichen kann.

		Gekocht.	Im Trokkenofen getrocknet.
Gewicht nach vierstündigem Kochen in siedendem Wasser	Fleisch	880	283
	obenauf schwimmendes Fett	91,5	86
	Gehirn	46	11
	Knochen	560	425
	Rückstand d. Brühe	48,4	29,6
		1625,9	834,6.
		Feucht.	Getrockn.
Totalgewicht des Fettes	frei obenauf schwimmend	91,5	86
	zwischenliegendes Fleisch	98	92,6
		189,5	178,6
	Bouillon, Knochen und Gehirn	30,2	28,5
		219,7	207,1.
Verhältnisse des feuchten Fettes im	Kopf roh	0,124	
	Kopf gekocht	0,135	
	fleischfreien Fett gekocht	0,195	
	fleischfreien Fett getrocknet	0,484.	

Seit einigen Jahren wendet man im Grossen in besonderen Anstalten die Ernährung der Schweine mit Fleisch an, und man hat gefunden, dass, wenn das Fleisch von mageren Thieren kommt, es nur zum Unterhalte und zum Wachsen der Schweine hinreicht; hier hört die Wirkung dieser Nahrung auf, zu wel-

cher man einen der Nahrungsstoffe zusetzen muss, die geeig
sind, Fettausscheidungen zu bedingen.

XXXV. Liebig hat bemerkt, dass die fleischfressende Thiere im Allgemeinen frei von Fett sind und dass die Pfla zenfresser viel davon enthalten. Er hat z. B. die Ochsen, di Schafe, die Delphine, die Wallfische als an Fett reiche Pflanzenfresser angeführt.

Man muss aus diesen Beispielen das Geschlecht der Wallfische ausschliessen, welche zwar sehr reich an fetten Stoffen, aber bekanntlich Fleischfresser sind.

Eins der interessantesten Probleme der Physik der Er ist dasjenige, welches das animalische in den Meeren darbietet wo es durch eine Masse von Vegetabilien erhalten wird, di auf dem festen Lande hierzu durchaus unzureichend schein würden.

Die Untersuchungen von Morren, welche beweisen, d gewisse Thierchen wie die Pflanzen die Kohlensäure zersetz erklären uns dieses Räthsel und zeigen, dass die Nahrung grossen Seethiere sehr gut durch diese Thierchen bereitet w den kann, indem sie, wie die Pflanzen, zu gewissen Zeiten mit gewissen Organen functioniren.

Ist es aber auch wahr, dass die Pflanzenfresser allein di fettreichen Thiere sind? Man darf wohl daran zweifeln, wenn man in der That die Wallfische und die zu diesem Geschlecht gehörenden Fische betrachtet. Folgende Analyse bestätigt diesen Zweifel für die auf dem Lande lebenden Fleischfresser.

nensetzung einer fetten, abgehäuteten und getrockneten Katze.

Gewicht im normalen Zustande 1385 Gr.

		Gekochte Substanzen.	Im Trockenofen getrocknete Substanzen.
...te nach 4-...ligem Ko-... in sieden-... Wasser	Fleisch	862	397,8
	mit der Hand getrenntes Fett	96,9	85,0
	Gehirn	20,4	5,1
	Knochen	209	132,6
	Auszug von $4\frac{1}{4}$ Liter Bouillon	60	32,0
		1248,3	652,5.

		Feucht.	Getrocknet.
...ewicht des ...es	freies	96,9	85
	im Fleisch zurückgeblieben	185	165
	in den Knochen, d. Bouillon u. im Gehirn zurückgeblieben	13,2	12
		295,1	262.

...tniss des ...knen Fettes	Cadaver im normalen Zustande	1385 :	262=100:19
	Cadaver im trocknen Zustande	652,5 :	262=100:49
	Fleisch u. dazwischenliegenden Fettgewebe (trocken)	483 :	262=100:54
	gekochten Fleisch vom freien, beim Siedengeschmolzenen Fette befreit	862 :	165=100:19.

XXXVI. Folgendes Beispiel giebt nach unserer A
ein ziemlich deutliches Bild von den Verhältnissen, welch
aufzustellen versuchten.

In den weniger hohen Gegenden der Cordilleras, w
Palmen häufig sind, giebt es viel Bäre *(ursus ornatus)*,
Hauptnahrung in den öligen Früchten und ausserdem in j
Knospen der Palmen besteht. Diese Bäre erlangen eine ı
würdige Wohlbeleibtheit. Ihre Gegenwart zieht hauptsä
die Tiger dahin, welche sich besonders in dieser Gegenc
vermehren. Also das durch die Früchte, wahrscheinlic
Kosten ihres Zuckers, gebildete Fett geht in den Bär un
da in den Tiger über.

Wir können diese Auseinandersetzung nicht schliessen
an die merkwürdigen Versuche zu erinnern, durch welch
gendie so schön bewies, dass der Chylus der durch fett
stanzen ernährten Thiere selbst sehr reich an Fett ist, un
unter dem Einfluss einer an Fett reichen Nahrung die '
jene Beschaffenheit der Leber zeigen, die man mit dem N
„fette Leber" bezeichnet. Diese Thatsachen waren in de
tersuchung, welche uns zu den eben ausgesprochenen Aı
ten geführt hat, von grossem Werth.

XXXVII. Wir haben, übersichtlich zusammengestellt,
Versuche gefunden:

1) Dass das Heu mehr fette Substanz enthält als die]
die daraus gebildet wird, und dass dasselbe für die an
Nahrungsstoffe, welche die Kühe und Eselinnen zur Na
erhielten, gilt.

2) Dass die Kuchen von ölhaltigen Körnern die Erzeı
der Butter vermehren, aber sie bisweilen flüssiger mache
ihr den Geschmack von Oelkörnern geben können, wenn
zu grosser Menge zur Ration kommen.

3) Dass der Maïs eine mästende Kraft besitzt, die
die grosse Menge Oel, die er enthält, bedingt ist.

4) Dass die vollkommenste Analogie zwischen der
zeugung der Milch und dem Fettwerden der Thiere beste

5) Dass der Mastochse weniger Nutzen aus der fetteı
stickstoffhaltigen Substanz zieht, als die milchgebende Kuh;
diese in ökonomischer Hinsicht vielmehr den Vorzug ver

nn es sich darum handelt, eine Quantität Futter in für den
nschen nützliche Producte umzuwandeln.

6) Dass die Kartoffel, die Rübe, die Möhre nur dann mäs-
, wenn man sie mit fetthaltigen Körpern, als Stroh, Ge-
ide, Kleie und ölhaltigen Kuchen vermischt.

7) Dass bei gleichem Gewicht das mit Stärkemehl gemischte
uten und das fettreiche Fleisch eine Fettzunahme erzeugen,
beim Schweine in dem Verhältnisse von 1 zu 2 differirt.

8) Dass alle diese Resultate so vollkommen mit der An-
cht übereinstimmen, welche in den fetten Stoffen Körper er-
nnt, die aus dem Darmcanal in den Chylus, von da in das
ut, in die Milch oder die Gewebe übergehen, dass es uns
hwer sein würde, zu sagen, auf welche landwirthschaftliche
atsache sich die Meinung gründen sollte, welche die Fette
fähig betrachtet, sich aus allen Theilen in den Thieren zu
den.

9) Dass wir genau wissen, dass man dahin gelangt ist,
örper, wie das Amygdalin, in Bittermandelöl, Cyanwasser-
offsäure u. s. w. umzubilden; dass wir eben so wissen, dass
n Salicin in Spiräaöl, Kohlensäure u. s. w. umwandeln kann;
ss sich endlich in der Reihe der fetten Körper mehrere flüch-
ge Säuren zeigen, die durch die Zuckergährung entstan-
n sind.

Wir glauben daher, dass durch solche Zersetzungen unter
sonderen Umständen einige vegetabilische Substanzen fette Kör-
r bilden können; aber bis jetzt hat keine der Erscheinungen
r Oekonomie der höheren Thiere uns Gelegenheit gegeben,
vermuthen, dass solche Thatsachen bei der Verdauung, bei
r Bildung ihres Chylus, bei der Erzeugung ihrer Milch oder
i den Erscheinungen, welche während ihres Mästens vorge-
n, eine Rolle spielen *).

---

*) Zahlreiche und wichtige Thatsachen haben gelehrt, dass grü-
s Futter im Allgemeinen für die Erzeugung der Milch und für das
ästen der Thiere mehr Nutzen hat als getrocknetes Futter; es
ürde ohne Zweifel merkwürdig und nützlich sein, die für diese
ollständigere Assimilation günstigen Umstände und ihre besonderen
Wirkungen zu bestimmen.

XXXVIII. Die Frage, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht, ist in der letzten Zeit in Bezug auf die Verschiedenheit der Ansichten, welche sich zwischen Liebig und uns erhoben hat, behandelt worden. Bis jetzt haben wir das grösste Recht, unsere Ansicht als die durch die Thatsachen am meisten bestätigte zu betrachten; man wird diess sogleich begreifen, wenn man kurz folgende von Liebig aufgestellte Sätze überblickt.

1) Wir haben behauptet, dass die Pflanzen und die Nahrungsmittel der Pflanzenfresser überhaupt fette Substanzen in einiger Menge enthalten. Liebig, welcher das Gegentheil angenommen hatte, scheint in diesem Puncte mit uns übereinzustimmen.

2) Wir haben gesagt, dass der für das Mästen des Federviehes so günstige Maïs 7 bis 9 p.C. seines Gewichtes Oel enthält.

Liebig, welcher anfangs angenommen hatte, dass der Maïs nur $\frac{1}{1000}$ Oel enthalte, hat später fast eben so viel wie wir darin gefunden.

3) Hauptsächlich betrachtet Liebig die Pflanzenfresser als fähig, Fett zu erzeugen, und als den Typus der fetten Thiere. Er führt als Beispiel das Geschlecht der Wallfische und Delphine an, und er fragt, ob die Seepflanzen ihnen die enorme Menge Fett haben liefern können, welche diese Thiere enthalten. Man weiss aber, dass diese Thiere Fleischfresser sind, was beweist, dass die Anhäufung von Fett bei diesen Thieren nicht ausschliesslich mit einem vegetabilischen Futter verbunden ist.

4) Liebig betrachtete das Wachs als unfähig, fette Säuren zu liefern, und er zog daraus den Schluss, dass wir Unrecht hätten, das Wachs als den möglichen Ausgangspunct des thierischen Fettes anzusehen. Lewy hat gezeigt, dass sich das Wachs leicht in Stearin- und Margarinsäure umwandle. Gerhardt hat ferner bewiesen, dass diese Substanz durch Salpetersäure genau dieselben Producte liefert als die anderen Fette.

5) Liebig nahm an, dass das Fett der pflanzenfressenden Thiere sich auf Kosten des Fibrins, Albumins, Caseïns, Gummi's, d. h. aller Bestandtheile ihres Blutes oder ihrer Nahrungsstoffe,

ilden könne. Wir glauben, dass er von dieser Ansicht zurückgegangen ist.

6) Liebig betrachtet das Stärkemehl und den Zucker als fähig, sich in ein *neutrales Fett* durch einfache Ausscheidung von Sauerstoff umzuwandeln. Wir können diese Ansicht nicht theilen, und wenn der Zucker bei der Bildung von Fetten einwirkt, so kann er nach uns nicht auf dieselbe Art der Ursprung der eigentlich sogenannten *Fettsäuren* sein, wie sich aus dem Kartoffelfuselöl Phocensäure erzeugt.

7) Liebig betrachtet jetzt, zufolge dieses Streites, den Zucker als Hauptquelle der Fette für die Pflanzenfresser und setzt voraus, dass sie vermittelst dieses Zuckers, *neutrales Fett* bilden. Wir nehmen im Gegentheile an, dass der Zucker sich nur in den Pflanzen in Fett umwandle, die durch diesen Zucker nur die in ihren Fetten enthaltenen Fettsäuren bilden.

8) Endlich hat Liebig zu beweisen gesucht, indem er einige Versuche zusammenstellt, die von einem von uns zu einem andern Zwecke angestellt worden sind, dass die Bildung der Milch, oder vielmehr die der Butter, von der fetten Substanz der Nahrungsmittel der Kuh unabhängig sei. Der directe und weiter oben besonders angeführte Versuch beweist das Gegentheil.

XXXIX. Wir haben endlich bewiesen, wie Tiedemann und Gmelin es angenommen haben, dass die fetten Substanzen der Nahrungsstoffe der Pflanzenfresser unstreitig eine grosse Rolle in den Erscheinungen ihres Fettwerdens und der Bildung der Butter in ihrer Milch spielen. Wir glauben bewiesen zu haben, dass das Fibrin, Albumin, Caseïn keine Einwirkung auf diese Phänomene habe. Es bleibt zu wissen übrig, ob unter gewissen Umständen der Zucker vermittelnd einwirken kann, in welchem Falle diess nicht durch Verlust an Sauerstoff geschehen würde, sondern durch eine eigenthümliche Gährung und durch die Erzeugung gewisser Fettsäuren; aber bis jetzt kennen wir in der ökonomischen Praxis nichts, was diese Einwirkung bewiese.

Vom Standpuncte der allgemeinen Physiologie aus haben wir in der über diese Fragen entstandenen Untersuchung nichts gefunden, was uns könnte annehmen lassen, dass sich die Fette in dem Blute der Pflanzenfresser durch eine unvollständige Verbrennung ihrer Nahrungsmittel bilden, wie es Liebig annimmt,

der die Erscheinung des Fettwerdens als das Resultat einer unvollkommnen Respiration, verbunden mit einem Ueberschusse irgend einer Nahrung, betrachtet.

Uns scheinen fette Nahrungsstoffe oder wenigstens Nahrungsmittel, die fähig sind, Fett in dem Darmcanal abzutreten, stets die unumgängliche Bedingung für das Fettwerden zu sein. Wenn zur Vollendung des Phänomens die Respiration gehemmt und begrenzt sein muss, so tritt diese Bedingung ein, damit die fetten Stoffe nicht verbrannt werden, und nicht um ihre Bildung zu bedingen.

Die Erfahrung muss uns lehren, ob die Bildung des Fettes immer der Trennung des Chylus vorhergeht, wie wir es annehmen, oder auch ob sie geschieht, wie es Liebig annimmt, nachdem der Chylus in das Blut übergegangen ist, und durch eine unvollständige und gehemmte Respiration und durch nicht hinreichende Oxydation des Blutes. Diess ist der wahre Ausdruck dieser zwei Systeme. Die Zukunft wird sie beurtheilen.

XIX.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Thees.

Von

E. PÉLIGOT.

(Compt. rend. T. XVII. Nr. 3.)

Bekanntlich sind die wichtigsten von den Substanzen, welche man in dem Thee aufgefunden und beschrieben hat, folgende:

1) *Der Gerbstoff (Tannin)*; 2) ein flüchtiges Oel, welchem derselbe sein Aroma verdankt und das einen grossen Einfluss auf seinen Werth im Handel hat; 3) eine an Stickstoff sehr reiche, krystallisirbare Substanz, das *Theïn*, welches sich ebenfalls in dem Caffee vorfindet (wo man es oft mit dem Namen *Caffeïn* bezeichnet), und das auch in dem Guarana existirt, einem von den Brasilianern sehr gesuchten Arzneimittel.

Ausser diesen drei Körpern hat Mulder 11 Substanzen aus dem Thee ausgezogen, die übrigens eben dieselben sind, welche überhaupt in allen Blättern sich vorfinden. Derselbe Chemiker hat in verschiedenen Sorten Thee aus Java und China

was weniger als $^1/_2$ p.C. Theïn von dem Gewichte der an-
wandten Menge gefunden.

Der Dr. Stenhouse hat bei einer neuen Untersuchung 100 Th. des Thees 1,27 bis 0,98 Theïn gefunden *).

Da für die chemische und physiologische Geschichte des hees nichts wichtiger ist als die genaue Kenntniss der stick-
offhaltigen Substanzen, welche er enthält, so habe ich zuerst die
otalmenge des in diesem Blatte enthaltenen Stickstoffes bestimmt,
n auf diese Weise einen sichern Führer mir zu verschaffen
i der Trennung und Isolirung der Stoffe, zwischen welche
eser Stickstoff vertheilt ist.

Als ich den Stickstoff im gasförmigen Zustande bestimmte,
ach der Methode von Dumas, erhielt ich folgende Zahlen:

Thé pekoé	6,58	Stickstoff in 100 Th. des bei 110° getrockneten Thees,
— *poudre à canon*	6,15	
— *souchong*	6,15	
— *assam*	6,10.	

Diese Menge von Stickstoff ist weit beträchtlicher als die-
nige, welche in irgend einer der bis jetzt analysirten Pflanzen
gegeben worden ist. Bekanntlich ist das Verhalten dieses
ementes von Boussingault für die Mehrzahl der Getreide-
anzen bestimmt worden, und von demselben Academiker und
'n. Payen für eine sehr grosse Anzahl der zur Mästung
wöhnlich angewandten Pflanzen.

Diese ersten Versuche beweisen also in dem Thee die
distenz von 20 — 30 p.C. stickstoffhaltiger Substanzen, wäh-
nd die früheren Analysen nicht mehr als 3-4 p.C. angeben;
h habe nun nach und nach diese Substanzen in den von
chendem Wasser aufgelösten Producten des Blattes, so wie
eh in der nicht vom Wasser gelösten Masse zu bestimmen
sucht, so wie in einer jeden der Substanzen, welche man tren-
n und abscheiden kann, sei es aus dieser Auflösung oder aus
r zurückbleibenden Masse, die Menge des Stickstoffes gesucht,
id auf diese Weise bin ich durch Wegschaffung einzelner
ärper (*par élimination*) immer vorwärts geschritten, indem

*) S. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLV. 366. XLVI. 227.

ich während dieser Untersuchung beständig geleitet wurde durch die in diesen Substanzen enthaltene Stickstoffmenge, sowohl in allen zusammengenommen, als in jeder einzelnen für sich.

Ich habe zuerst also die Menge der in kochendem Wasser auflöslichen Producte bestimmen müssen. Ich operirte mit 27 Sorten Thee, indem ich Rücksicht nahm auf das Wasser, welches das Blatt schon enthielt, entweder weil seine Austrocknung in China nicht ganz vollkommen gewesen war, oder weil es während oder nach seinem Transport eine gewisse Menge atmosphärischen Wassers absorbirt hatte; ich habe gefunden, dass die grünen Theesorten im Mittel 10 und die schwarzen 8 p. C. Wasser enthalten.

Die Menge der im heissen Wasser auflöslichen Substanzen variirt sehr beträchtlich und hängt besonders von dem Alter des Blattes ab; bei dem grünen Thee ist das Blatt nämlich jünger und daher auch weniger holzreich als in dem schwarzen Thee. Ich gebe in meiner Abhandlung die Zahlen an, welche diess Verhältniss für jede Sorte des Thees ausdrücken; im Mittel habe ich gefunden:

Aus 100 Th.	der getrockneten schwarzen Theesorten	43,2	p. C. in kochendem Wasser löslicher Substanzen;
— — —	d. getrockn. grünen Theesorten	47,1	p. C. in kochendem Wasser löslicher Substanzen;
— — —	der schwarzen Theesorten, in ihrem käuflichen Zustande genommen	38,4	p. C. in kochendem Wasser löslicher Substanzen;
— — —	d. grünen Theesorten in demselben Zustande	43,4	p. C. in kochendem Wasser lösl. Subst.

Wenn man eine Theeinfusion bis zur Trockenheit abdampft, bleibt ein chocoladenbrauner Rückstand übrig, welcher, wenn m die grüne Theesorte „*poudre à canon*“ angewandt hat, 85 Th. Stickstoff in 100 Th. enthält.

Derselbe Rückstand enthält bei Anwendung des schwarzen *uchong thé* 4,70 p. C. Stickstoff.

Gehören nun diese beträchtlichen Stickstoffmengen zu mehren in der Infusion enthaltenen Substanzen, oder allein zum Theïn, lches die einzige stickstoffhaltige Substanz ist, die man bis jetzt in dem Thee dargestellt und beschrieben hat? Ich habe mich lich zuerst bemüht, diese Frage zu lösen; da die Bestimmung s Theïns eine schwierige Sache ist, weil diese Substanz zugleich in Wasser, Alkohol und in Aether auflöslich ist und rch kein Reagens, den Gerbstoff (*Tannin*) ausgenommen, präpirt werden kann, so habe ich zuerst untersucht, ob die deren Substanzen, welche man aus jener Infusion des Thees scheiden kann, Stickstoff enthalten.

Basisch-essigsaures Bleioxyd präcipitirt ungefähr die Hälfte r in dieser Infusion enthaltenen auflöslichen Substanzen. Das äcipitat, welches schwächer oder stärker gelb gefärbt ist, je chdem man schwarzen oder grünen Thee angewandt hat, thält alle färbende Substanz, allen Gerbstoff und eine eigenümliche Säure, welche ein unlösliches chamois-gelbes Salz det mit dem basisch-essigsauren Bleioxyd; ich habe bis jetzt ch nicht diese Säure näher untersucht.

Ich fand nun durch Versuche, dass in diesem ganzen ederschlage nur eine höchst unbedeutende Menge von Stickoff enthalten sei. Man muss also in dem Theile der Auflöng, welcher nicht gefällt werden kann, die Substanzen suchen, elche dieses Element enthalten.

Um das Theïn zu erhalten und die Menge desselben zu stimmen, dunstete Mulder die Infusion mit kaustischer Magsia ab und zog den Rückstand mit Aether aus, welcher nur s Theïn auflöst.

Indem ich dieselbe Methode anwandte, welche aus mehren Gründen, die ich in meiner Abhandlung angeführt habe, ch sehr unvollkommen ist, habe ich folgende Quantitäten Theïn s 100 Th. Thee ausgezogen; aus:

Thé hyson	2,40
dito	2,56
Gemenge von gleichen Theilen *Thé poudre à canon, hyson, imperial, caper* und *pekoé*	2,70
poudre à canon	4,1
dito	3,5.

Diese Quantitäten sind weit bedeutender als die, welche sowohl Mulder als Stenhouse erhalten haben; sie sind dessenungeachtet noch zu gering, um allen Stickstoff der Infusion, als in dem Theïn enthalten, nachzuweisen. Denn da die Zusammensetzung des Theïns durch die Formel $C_8 H_{10} N_4 O_2$ bezeichnet wird und diese Substanz 29,0 p. C. Stickstoff enthält, so müssten in dem *Thé poudre à canon* 7,4 und in dem *souchong* 6,5 Theïn in 100 Th. dieser Theesorten, in ihrem gewöhnlichen Zustande angewandt, gefunden werden, wenn nicht eine andere stickstoffhaltige Substanz noch das Theïn in der Auflösung begleitete.

Vermittelst einer sehr einfachen Methode, welche ich gleich anführen werde, ist es mir möglich gewesen, in den verschiedenen Theesorten eine beträchtlichere Quantität Theïn nachzuweisen, als diejenige ist, welche ich anfangs erhielt. Man fügt nämlich zu der heissen Theeinfusion basisch-essigsaures Bleioxyd und etwas Ammoniak; in die Flüssigkeit leitet man, nachdem das entstandene Präcipitat abfiltrirt worden ist, einen Strom von Schwefelwasserstoff und dampft dann, nach Entfernung des Schwefelblei's, das Ganze bei einer möglichst niedrigen Temperatur ein; man erhält so beim Erkalten der eingedampften Flüssigkeit eine bedeutende Menge von Theïnkrystallen und eine Mutterlauge, welche von Neuem Krystalle absetzt, wenn dieselbe noch weiter eingedampft wird. Man reinigt die ersten Krystalle durch Umkrystallisiren in Wasser und bedient sich dann ihrer Mutterlauge zur Auflösung der folgenden Krystalle, auf welche Art man, wie ersichtlich ist, die möglichst geringe Menge Mutterlauge und die möglichst grösste Menge Krystalle sich verschafft.

Durch diese Methode zog ich aus 50 Gr. des *Thé poudre à canon* 1,92 Gr. krystallisirtes Theïn aus, d. i. 3,84 p. C.

Es bleibt aber [illegible] eine [illegible] Flüssigkeit übrig, welche noch Thein enthält. Ich habe diese Menge mit Hülfe einer Auflösung von Gerbstoff von genau bekannter Stärke bestimmt, indem ich nämlich dem Maasse nach [illegible], wie viel von der Gerbstoffauflösung hinzugesetzt werden musste; der Gerbstoff nämlich ist die einzige Substanz, welche das Thein präcipitirt, und wie ich glaube ganz [illegible], vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit [illegible] genau durch Ammoniak neutralisirt ist.

Durch Hinzufügung der neuen Quantität Thein, welche man durch dieses Reagens abgeschieden hat, zu derjenigen, welche man krystallisirt [illegible], sind aus 100 Th. Thé [illegible] in ihrem ursprünglichen Zustande angewandt, 3,84 Theile dargestellt worden: 100 Th. desselben Thees, aber vorher bei 110° getrocknet, enthalten demnach 6,21 p.C. von dieser Substanz.

Diese Zahlen nähern sich sehr denjenigen, welche man erhalten muss, wenn das Thein die einzige stickstoffhaltige Substanz ist, welche sich in der Infusion befindet; freilich bleiben noch immer 0,75 Stickstoff übrig, aber man muss auch bemerken, dass ich nur ein Minimum habe erhalten können. Es ist ferner möglich, dass in dieser Infusion Ammoniaksalze vorhanden sind, oder dass eine kleine Menge von Thein während der Eindampfung der Flüssigkeit zersetzt worden ist, da diese Substanz sich sehr leicht verändert, gerade so wie andere an Stickstoff sehr reiche Körper, welchen sie ihrer Zusammensetzung wie ihren Eigenschaften nach ähnlich ist.

Wie es auch in dieser Hinsicht sich verhalten möge, so muss man doch aus diesen Versuchen schliessen: 1) dass das Thein die wichtigste stickstoffhaltige Substanz ist, welche sich in der Infusion des Thees vorfindet; 2) dass dasselbe darin in viel bedeutenderer Menge vorhanden ist, als man bisher angenommen hat.

Der Theil des Thees, welcher nicht mehr in kochendem Wasser auflöslich ist, enthält in 100 Th., bei 110° getrocknet, 1,46 Th. Stickstoff beim *souchong* und 4,30 beim *Thé poudre à canon*.

Diese Quantitäten, denjenigen der Infusion hinzugefügt, ge-

ben fast genau die Mengen des Stickstoffes, welche die Analyse des ganzen ursprünglichen Blattes angegeben hat.

Wenn man die ausgezogenen Blätter eine Zeit lang mit Wasser, welches dem Gewichte nach ein Zehntheil Kali enthält, kochen lässt, so bekommt man eine braune Flüssigkeit, welche bei Hinzufügung von verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure ein reichliches braunes und flockiges Präcipitat liefert, welches 8,45 p. C. Stickstoff enthält; bei einem andern Versuche wurden 9,93 p. C. gefunden. Alkohol und Aether lösen von diesem Niederschlage ungefähr 30 p. C. auf von einer grünen Substanz, die eine Säure von fetter Natur zu enthalten scheint; auf solche Art behandelt, ist das Product noch nicht rein, denn es ist stark gefärbt und enthält Gallertsäure; doch lieferte die Masse, welche 8,45 p. C. Stickstoff enthielt, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether 11,35 p. C. von diesem Elemente. Obgleich es mir nicht gelungen ist, diese Substanz im Zustande der Reinheit zu erhalten, so nehme ich doch nicht Anstand, nach einer Vergleichung ihrer Charaktere, dieselbe als identisch zu betrachten mit dem Caseïn der Milch.

Es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper in dem unlöslichen Theile des Blattes sich in Verbindung mit dem Gerbstoffe befindet, und dass das Kali zersetzend auf die Verbindung einwirkt.

Das Vorkommen dieser Substanz in dem Thee ist um so interessanter und bemerkenswerther, da sie sich darin in einer sehr bedeutenden Menge befindet, so dass wahrscheinlich der grössere Theil des in dem ausgekochten Blatte enthaltenen Stickstoffes ihr zugerechnet werden muss. Wenn man nämlich mit Dumas und Cahours 16 p. C. Stickstoff in dem Caseïn annimmt, so werden die ausgekochten Blätter nicht weniger als 28 p. C. dieser Substanz enthalten; der Thee in seinem ursprünglichen Zustande wird 14—15 p. C. enthalten.

Es ist mir nicht möglich gewesen, beim Thee diess Caseïn ganz abzuscheiden. Ich habe in einem Versuche aus 100 Th. der ausgekochten Blätter 35 p. C. des erwähnten Gemenges erhalten, welches 8—10 p. C. Stickstoff enthielt, die 18—20 p. C reinen Caseïns entsprechen; aber die Blätter, nachdem sie zweimal mit Kali behandelt worden waren, enthielten noch 2,73 p. C. Stickstoff; dieser Stickstoff, wenn man ihn als dem Caseïn

angehörig betrachtet, entspricht 5,7 p.C. dieser Substanz; auf diese Art erreicht man nahe die durch die Analyse angegebene Menge an Stickstoff.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass der Thee eine Stickstoffmenge enthält, wie sie nur sehr ausnahmsweise vorkommt; aber man muss sich zugleich erinnern, dass dieses Blatt sich nicht mehr in seinem natürlichen Zustande befindet, sondern dass es zu uns gelangt, nachdem es auf mehrfache Weise behandelt worden ist. Man weiss nämlich, dass der Thee, ehe er der Consumtion überliefert wird, eine Art Austrocknung erleidet, welche das Blatt leicht und fähig macht, eine ziemlich beträchtliche Menge eines scharfen und leicht brennenden Saftes mit den Händen aus demselben herauszupressen; das Blatt wird dann zusammengerollt und mehr oder weniger schnell getrocknet, je nachdem man es beabsichtigt bei der Fabrication des grünen oder des schwarzen Thees. Es ist nun möglich, dass dieser Saft wenig oder gar nicht stickstoffhaltig sei und dass seine Abscheidung also die Stickstoffmenge, welche in dem Blatte zurückbleibt, vermehre. Als ich diejenige bestimmte, welche in den frischen Blättern der Theebäume, die an den Thoren von Paris in den schönen Baumgärten der HHrn. Cèls cultivirt werden, enthalten ist, fand ich 4,37 p.C. Stickstoff im getrockneten Thee. Vielleicht genügt schon die Verschiedenheit des Clima's und der Cultur, dieses Variiren im Stickstoffgehalt zu bewirken.

Ich beendige diese Abhandlung mit einigen Betrachtungen über die Anwendung des Thees als Getränk und als Nahrungsmittel. Es ist nicht zu läugnen, dass bei der Gegenwart einer solchen Menge von Stickstoff in diesem Blatte, und bei der Existenz des Caseïns darin, der Thee ein wirkliches Nahrungsmittel sei, wenn er ganz genossen wird, mit oder ohne vorgängiger Infusion, und man versichert auch, dass einige indianische Völkerschaften ihn so geniessen.

So liest man z. B. in einem Briefe von Victor Jacquemont:

„Der Thee kommt nach Cachemir durch Caravanen quer durch die chinesische Tartarei und Thibet. Man bereitet ihn zu mit Milch, Butter, Salz und einem alkalinischen Salze von bittrem Geschmack. Zu Kanawer verfährt man auf eine an-

dere Art: man lässt die Blätter 1 oder 2 Stunden lang kochen, dann wirft man das Wasser fort und bereitet die Blätter mit ranziger Butter zu u. s. w." Ist es nicht klar, dass bei der ersten Zubereitungsart der instinctartige Gebrauch des alkalinischen Salzes zum Zweck oder zur Folge hat, das Caseïn aufzulösen und es in die Infusion eintreten zu lassen, während bei der zweiten Verfahrungsweise dieses Caseïn zurückbleibt und mit dem Blatte selbst verzehrt wird?

Aber auf diese Art behandelt man den Thee nicht bei den mehr civilisirten Völkern; muss man vielleicht annehmen, dass seine Infusion, welche mit wenig Thee und vielem Wasser gemacht wird, auf unser Nervensystem einwirke, so dass er eine Aufregung hervorbringe, welche eine gewisse Zeit hindurch die Stelle wirklicher Nahrung vertreten könne? Kann man ihn vergleichen mit anderen Substanzen von unzweifelhafter Kraft und Wirksamkeit als Nahrungsmittel, wie mit der Milch und dem Fleischbouillon? Ohne zu versuchen, diese schwierigen Fragen zu lösen, habe ich einige der Elemente bestimmt, deren Kenntniss bei der Discussion über dieselben von Wichtigkeit sein möchte; ich habe namentlich das Gewicht und die Natur der Substanzen untersucht, welche in der Infusion des Thees enthalten sind, welche man hier gewöhnlich als Getränk bereitet. Der Thee ist dann noch nicht aller seiner löslichen Bestandtheile beraubt; das Blatt enthält noch wenigstens ein Drittel desjenigen, welches sich in Wasser auflöst, wenn man ihn wiederholten Auswaschungen unterwirft; eine Infusion z. B., mit 20 Gr. *Thé poudre à canon* (Kugelthee) und 1 Litre Wasser zubereitet, lieferte 6,33 Gr. in Wasser auflöslicher Producte, welche wiederum nahe 1 Gr. Theïn enthielten.

XX.

Abhandlung über die Campher-Schwefelsäure.

Von

PHILIPP WALTER.

(Compt. rend. T. XVII. Nr. 4.)

Die Schwefelsäure ist von allen unorganischen Verbindungen eine der merkwürdigsten wegen der Art, wie sie

auf die organischen Körper einwirkt. Diese Einwirkung bringt mannigfache Erscheinungen hervor, deren Studium die Wissenschaft mit Thatsachen von hoher Wichtigkeit bereichert hat. So haben Umwandlungen des Alkohols in Aether, des Amidons in Zucker durch Einwirkung der Schwefelsäure, zur Annahme der Existenz einer neuen Kraft geführt, der Contactkraft oder der katalytischen Kraft, deren Existenz von den beiden ausgezeichneten Chemikern, Berzelius und Mitscherlich, behauptet wird.

Wenn man die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol etwas variiren lässt, so bekommt man Aetherschwefelsäure, eine Verbindung, in welcher die Schwefelsäure mit Aether vereinigt und dadurch vollkommen maskirt ist.

Die Schwefelsäure, wenn sie auf einige organische Körper einwirkt, scheidet aus denselben eine gewisse Menge von Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser aus und verbindet sich mit den übrigen Elementen der organischen Substanz, um eine eigenthümliche Säure zu bilden; so scheidet sich bei ihrer Einwirkung auf den Indigo 1 At. Wasser aus, und die übrigen Elemente bilden mit der Schwefelsäure die Indig-Schwefelsäure, in welcher die Reagentien nicht mehr die Gegenwart der erstern anzeigen.

Ferner bei der Einwirkung auf einige organische Säuren bildet die Schwefelsäure Wasser auf Kosten des Sauerstoffes und des Wasserstoffes der Substanz und verbindet sich mit den übrigen Elementen der organischen Säure, indem eine neue Säure entsteht, in welcher man nicht mehr durch Reagentien die Gegenwart der Schwefelsäure entdecken kann; so bilden 2 At. Schwefelsäure, indem sie auf 1 At. Benzoësäure einwirken, 1 At. Wasser, und die übrigbleibenden Elemente der Schwefelsäure bilden, indem sie sich mit den übrigen Elementen der Benzoësäure vereinigen, die Benzoë-Schwefelsäure, welche 2 At. Basis sättigt.

Bei ihrer Einwirkung auf einige ätherische Oele scheidet sie allen ihren Sauerstoff und einen Theil ihres Wasserstoffes als Wasser aus, und es bleiben dann Kohlenwasserstoffarten zurück; das krystallisirte Oel der Münze, das feste Oel der Ceder zersetzen sich, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt

werden, in Wasser, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt, und Menthen oder Cedren, welche Substanzen auf dem sauren Wasser schwimmen.

Bei der Behandlung einiger Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure geben 2 Aeq. der Säure 1 Aeq. ihres Sauerstoffes ab, um mit 1 Aeq. Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs Wasser zu bilden, und die übrigen Elemente der beiden auf einander wirkenden Körper vereinigen sich mit einander, um eine besondere Säure zu bilden; so erhält man, wenn man das Benzin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, Benzin-Schwefelsäure.

Ich habe nicht ohne Absicht diese verschiedenen Wirkungsarten der Schwefelsäure auf die organischen Körper in der Kürze angeführt; ich wünschte nämlich durch diese Vergleichung deutlich zu machen, wodurch sich die Einwirkung der Schwefelsäure auf die wasserfreie Camphersäure unterscheidet, eine Einwirkung nämlich, welche ich zum Theil schon in einer früheren Abhandlung näher betrachtet habe, in welcher ich einige Salze dieser Säure, insbesondere die Salze der Baryterde und des Bleioxyds beschrieb *). Aber seit dieser Zeit hat die Veränderung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes eine Revision meiner Untersuchung nothwendig gemacht, eine Revision, welche viele Zeit und Sorgfalt erfordert hat. Aber, als ich erkannte, dass die Schwefelsäure eine Portion Kohlenstoff aus der Camphersäure ausscheide, als ich so eine neue Art von Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Körper fand, eine Einwirkung, bei welcher die Schwefelsäure vorzugsweise vor dem Wasserstoffe auf den Kohlenstoff einwirkt, welches also das erste Beispiel eines Körpers darbietet, der in den Theilen angegriffen wird, welche bis jetzt für die beständigsten gehalten wurden, — so habe ich es für ehrenhaft und wünschenswerth gehalten, diese Untersuchung bis zu einem Puncte auszudehnen, bei welchem jeder Zweifel hinsichtlich dieser Thatsache den Chemikern entschwinden muss.

Die Darstellung der Campher-Schwefelsäure ist langwierig und schwierig wegen der zahlreichen Krystallisationen, die man vornehmen muss, um dieselbe rein und ungefärbt zu erhalten.

---

*) S. dieses Journ. Bd. XXI. 241.

Es ist gleichgültig, ob man die gewöhnliche Schwefelsäure, die Nordhäuser oder die wasserfreie Schwefelsäure anwendet; das Hauptproduct, welches aus der Einwirkung dieser verschiedenen Arten von Schwefelsäure auf die wasserfreie Camphersäure hervorgeht, ist immer die Campher-Schwefelsäure, indessen ist doch die gewöhnliche Schwefelsäure vorzuziehen.

Wenn man in ein Platingefäss, welches zur Hälfte mit Schwefelsäure angefüllt ist, wasserfreie Camphersäure in kleinen Portionen nach und nach hineinwirft, so zerfällt die Camphersäure in ein sehr feines Pulver, welches, wenn man beständig umrührt, sich auflöst, so dass man zuletzt eine vollkommen klare Auflösung erhält. Wenn man diese Mengen der beiden Säuren mit vielem Wasser verdünnt, so schlägt sich die Camphersäure, welche wenig in Wasser auflöslich ist, fast vollkommen nieder, welches beweist, dass es eine einfache Auflösung der wasserfreien Camphersäure in Schwefelsäure ist, und zu gleicher Zeit zeigt, dass die Schwefelsäure noch keine Wirkung ausgeübt hat. Aber wenn man dieses Gemenge mit Vorsicht erwärmt, so bemerkt man, dass zwischen 45 und 50° C. die Oberfläche sich mit Blasen zu bedecken anfängt, und dass bei 60° eine rasche und beträchtliche Gasentwickelung sich zeigt. Die Gasentwickelung wird so heftig, dass man genöthigt ist, von Zeit zu Zeit den Tiegel aus dem Wasserbade herauszunehmen, um zu verhindern, dass das Gemenge übersteige.

Dieses Gas ist farblos; angezündet, brennt es mit der dem Kohlenoxydgas eigenthümlichen blauen Flamme. Es war nothwendig, die Natur dieses Gases zu untersuchen, und besonders zu zeigen, ob mit diesem Gase sich nicht noch andere Gasarten entwickeln, namentlich schweflige Säure und Kohlensäure. Als das Gas, welches sich aus einigen Grammen der Camphersäure bei der Behandlung mit einem grossen Ueberschusse von gewöhnlicher Schwefelsäure entwickelt hatte, mit einer sehr concentrirten Auflösung von kaustischem Kali in Berührung gebracht wurde, zeigte sich keine Verminderung der Gasmenge. Dieser Versuch beweist also die Abwesenheit der schwefligen Säure und der Kohlensäure; mehrmals wiederholte Versuche gleicher Art haben mir dasselbe Resultat gegeben. Aber die Quantitäten des Kohlenoxyds variiren, welches offenbar zusammenhängt mit der Bildung einer mehr oder weniger grossen Menge von Nebenproducten.

Um die Bereitung der Säure zu vollenden, fährt man fort, das Ge-

menge im Wasserbade zu erwärmen; darauf verdünnt man die Masse mit vielem Wasser; die wasserfreie Camphersäure, welche nicht angegriffen worden ist, schlägt sich nieder und wird durch Filtration getrennt; die filtrirte Flüssigkeit bringt man dann in den luftleeren Raum über ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäss. Nach Verlauf einiger Zeit erhält man Krystalle von Campher-Schwefelsäure; man zerstösst und zermalmt diese Krystalle, um die Schwefelsäure, mit welcher sie imprägnirt sind, auszupressen; endlich löst man sie in sehr concentrirtem Alkohol auf, welchen man der freiwilligen Verdampfung überlässt.

0,3005 Gr. dieser Krystalle, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,417 Kohlensäure und 0,191 Wasser.

0,35 Gr., mit 4 Gr. Salpeter und 4 Gr. kohlensauren Kali's in einem Platintiegel verbrannt, gaben 0,285 schwefelsaure Baryterde.

Es folgen also aus diesen Versuchen, da das Atomgewicht des Kohlenstoffes = 75 ist, folgende Zahlenverhältnisse:

Kohlenstoff	37,8
Wasserstoff	7,06
Schwefel	11,22
Sauerstoff	—.

Diese Resultate führen uns zu folgenden Atomenzahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_9	= 675,0	37,47	37,8
H_{20}	= 125,0	6,94	7,06
S	= 201,1	11,16	11,22
O_8	= 800,0	—	—

woraus man diese rationelle Formel ableiten könnte:

$$C_9 H_{14} O_3 SO_2 + 3 H_2 O.$$

Hiernach können wir uns leicht die Wirkung der Schwefelsäure auf die wasserfreie Camphersäure erklären. Bekanntlich ist die Formel für die Camphersäure = $C_{10} H_{14} O_3$; die Schwefelsäure nun, indem sie auf die Camphersäure mit Hülfe einer ein wenig erhöhten Temperatur einwirkt, verliert 1 Aeq. Sauerstoff, welches sich mit 1 Aeq. Kohlenstoff verbindet, um Kohlenoxydgas zu bilden, das sich entwickelt, und substituirt sich dann selbst als schweflige Säure an die Stelle dieses ausgeschiedenen Aeq. Kohlenstoff, um eine neue Säure zu bilden, welche ich *Campher-Schwefelsäure* nenne und welche bei der Krystallisation 3 At. Wasser aufnimmt.

Der merkwürdigste Charakter dieser Säure ist ohne Zweifel der, dass der Schwefel in ihr als schweflige Säure vorhanden ist, oder

loch wenigstens in ihrer Zusammensetzung die Elemente dieser Säure sich nachweisen lassen, während gewöhnlich in den Säuren, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper entstehen, der Schwefel als Unterschwefelsäure sich vorfindet. Diese Säuren gehören alle in die Classe der zweibasischen Säuren, während die Campher-Schwefelsäure eine einbasische Säure zu sein scheint. Die wasserfreie Camphersäure, indem sie Kohlenstoff verliert und statt dessen schweflige Säure aufnimmt, verändert dabei nicht ihre Sättigungscapacität, aber die Campher-Schwefelsäure unterscheidet sich dadurch von der Camphersäure, dass sie nicht im wasserfreien Zustande existirt, dass sie sehr leicht löslich ist in Wasser, und dass bei ihrer Verbindung mit Basen, mit welchen die Camphersäure unlösliche Salze bildet, auflösliche Salze entstehen.

Die Campher-Schwefelsäure verliert im luftleeren Raume über einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefässe 2 Aeq. Wasser; das übrigbleibende Aeq. Wasser kann ihr nicht ohne Zersetzung entzogen werden, sie verliert es bei ihrer Verbindung mit den Basen. Sie krystallisirt in 6seitigen Prismen und ist farblos. Ihr Geschmack ist sehr sauer und angreifend für die Zähne, sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, bis zu ungefähr 165° C. erhitzt, zersetzt sie sich.

Ich beschränke mich hier darauf, die Formeln für die wichtigsten campher-schwefelsauren Salze anzugeben, die ich analysirt habe.

Das campher-schwefelsaure Kali, das Baryt-, Blei- und Silbersalz lassen sich durch die Formel $C_9 H_{14} O_3 SO_2 + RO$ ausdrücken, indem R das metallische Radical bezeichnet.

Das campher-schwefelsaure Ammoniak und das Kupferoxydsalz durch dieselbe Formel + 2 Aeq. Wasser.

Die in dieser Abhandlung bezeichneten Thatsachen, die Charaktere und die Analysen der krystallisirten Campher-Schwefelsäure mit 3 Aeq. Wasser und der Säure mit 1 Aeq. Wasser, die Eigenthümlichkeiten und die Analysen der campher-schwefelsauren Salze werden, wie ich hoffe, keinen Zweifel übrig lassen über die neue und merkwürdige Wirkung, welche die Schwefelsäure auf die organischen Körper ausübt.

Wir sehen nämlich, dass 1 Molecül Kohlenstoff aus der Camphersäure [illegible] ieden worden ist, und dass an dessen Stelle Molecül d[illegible] igen Säure sich substituirt, welche in

diesem Falle die Rolle eines einfachen Körpers spielt; die Camphersäure, auf diese Art modificirt, hat ihren wesentlichen Charakter beibehalten, sie hat nicht aufgehört, eine Säure zu sein. Die Camphersäure und die Campher-Schwefelsäure sind also Körper mit demselben Typus: die Camphersäure, welche Kohlenstoff verloren und dafür schweflige Säure aufgenommen hat, hat dieselbe Anzahl von Aeq. und auf gleiche Weise wie vorher verbunden behalten, und beide Säuren also stimmen in ihren chemischen Fundamentaleigenschaften überein. Bis jetzt bezogen sich alle Substitutionen, welche bei den organischen Körpern beobachtet worden sind, nur auf den Wasserstoff; die Camphersäure giebt uns das erste Beispiel, wo diese Substitution in Bezug auf den Kohlenstoff stattfindet, und aus dieser Thatsache ergiebt sich offenbar als Folge, dass in einer organischen Verbindung alle Elemente nach und nach entfernt und von anderen ersetzt werden können. Diese Substitution des Kohlenstoffes zeigt uns die Unzulänglichkeit einer künstlichen Classification der organischen Körper, welche sich allein stützt auf die Permanenz der Anzahl der Kohlenstoffatome in allen Verbindungen derselben Familie, und beweist uns zugleich, wie sehr es nothwendig ist, diejenigen Körper zusammen zu gruppiren, welche sich in ihren wesentlichen Eigenschaften ähnlich sind, obgleich sie nach den Formeln, welche wir ihnen gegenwärtig beilegen, durchaus nicht classificirt werden können.

Die Kenntniss dieser Substitution des Kohlenstoffes in den organischen Körpern, ein entschiedener Gewinn für die Wissenschaft, wird uns ohne allen Zweifel zu wichtigen Entdeckungen führen und uns behülflich sein, die innere Constitution und moleculäre Anordnung der Atome der organischen Körper zu entschleiern. Die Einwirkung, welche die Schwefelsäure, im Ueberschusse angewandt, namentlich auf die Citronensäure und Weinsteinsäure ausübt und welche einige Analogie hat mit der Wirkung der Schwefelsäure auf die Camphersäure, indem sich hier ebenfalls Kohlenoxydgas entwickelt, aber sich auch zu gleicher Zeit durch das Auftreten von Kohlensäure unterscheidet, wird viel Aufklärung über die Moleculärgruppirung verbreiten, die in der Constitution dieser Körper vorherrschend ist.

XXI.

Chemische Notizen.

Von

C. F. SCHOENBEIN.

I. Ueber das Kaliumeisencyanid.

Kürzlich beschäftigte ich mich mit der elektrolytischen tersuchung einiger Cyanverbindungen und ermittelte bei die- r Gelegenheit eine Reihe von Thatsachen, die meines Wissens ch nicht bekannt sind und von welchen ich deshalb hier e Beschreibung geben will.

Wird in eine wässrige Lösung des Kaliumeisencyanids i Eisendraht von reiner Oberfläche gelegt, so überzieht sich rselbe schnell mit einer Schicht Berlinerblau's, und bringt man e Anzahl solcher Drähte in die gedachte Lösung, so scheidet h bald in merklicher Menge ein hellblauer Körper aus, der, die Luft gebracht, eine tiefblaue Farbe annimmt.

Lässt man in die Cyanidlösung, während sie mit metalli- hem Eisen in Berührung steht, Luft oder reines Sauerstoffgas strömen, so findet die Bildung besagter blauer Materie viel scher statt, als diess geschieht, falls man die Einführung von uerstoff in die Flüssigkeit unterlässt.

Wird anstatt des Eisendrahtes fein zertheiltes Eisen (*Li- tura Martis*) in die erwähnte Lösung gebracht und durch e Glasröhre Luft eingeblasen, so geht die erwähnte Reaction ch rascher vor sich.

Hat Eisen auch noch so kurze Zeit mit der Cyanidlösung Berührung gestanden, d. h. hat mit derselben das Metall eine ch noch so kleine Menge von Berlinerblau erzeugt, so wird agte Lösung schon so verändert sein, dass sie, mit einer enoxydsalzlösung versetzt, sich blau färbt.

Je länger die Einwirkung des Eisens auf die Cyanidlösung tgefunden, d. h. je mehr sich unter den angeführten Um- den von dem erwähnten blauen Körper gebildet hat, um so lchlicher wird auch der Niederschlag von Berlinerblau aus- llen, den die rückständige Cyanidlösung mit derjenigen eines senoxydsalzes liefert.

Ich darf nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass die beschriebene Einwirkung des Eisens auf die Cyanidlösung dann stattzufinden scheint, wenn letztere entweder f Sauerstoff gelöst enthält, oder mit der atmosphärischen Lu Berührung gesetzt wird. Kocht man nämlich besagte Lö so lange auf, bis alle Luft aus ihr vertrieben ist, und b man hierauf in dieselbe einen Eisendraht, von dem man e falls die an ihm haftende Luft durch Erhitzung in siede Wasser entfernt hat, so tritt die Bildung des blauen Kö am Drahte nicht ein, wenigstens nicht in merklichem Grad lange man die Flüssigkeit im Sieden erhält. Lässt man Cyanidlösung abkühlen, so sieht man bald das Metall mit blauen Hülle sich umziehen, vorausgesetzt, man habe die rührung zwischen der Luft und der Cyanidlösung nicht gehoben.

Um zu sehen, ob für die Bildung des blauen Körper Anwesenheit der Luft durchaus erforderlich sei, liess ich Minuten lang unsere Cyanidlösung in einem Glaskölbchen s und eben so lange eine Anzahl blanker Eisendrähte in koc dem Wasser liegen. Letztere brachte ich hierauf mög schnell in die siedende Cyanidlösung, liess dann dieselbe einige Minuten lang sieden und verschloss nun das Köll möglichst luftdicht.

Während des ersten Tages blieben die Metalldrähte kommen glänzend, am folgenden bemerkte ich jedoch an selben mehrere blaue Stellen, deren Zahl und Umfang i grösser wurde und von denen später feine, etwas schmuzig gefärbte Fäden auswuchsen. Diese Fäden wurden bald so dass die meisten derselben bis an die Oberfläche der Flü keit reichten, und einige dehnten sich so sehr aus, dass s mannigfaltigen Windungen noch den Spiegel der Cyanidlö bedeckten.

Ein gleiches Kölbchen wurde mit unausgekochter Cya lösung und blanken Eisendrähten gefüllt und offen hinge Nach Verfluss weniger Stunden waren die Drähte nicht nu einer blauen Hülle umzogen, sondern man sah auch schon grosse Zahl der erwähnten blauen Fäden von den Drahtstü aus in die Flüssigkeit sich erheben.

Aus dem Ergebnisse der beiden letzten Versuche erhellt jedenls, dass die Anwesenheit der Luft die Bildung des blauen ırpers beschleunigt, nicht entschieden wird aber dadurch, Sauerstoff zur Erzeugung der fraglichen Materie unerlässlich thwendig ist. Es wäre nämlich wohl möglich, dass beim sten Versuche das Kölbchen doch nicht vollständig hermetisch rschlossen gewesen wäre und die Luft noch Zutritt zu der üssigkeit gefunden hätte. Um die vorliegende Frage mit völ;er Sicherheit zu beantworten, ist daher die Anstellung wei:er Versuche nothwendig, bei welchen der Zutritt von Luft er Sauerstoff ganz unmöglich gemacht wird.

Das Auftreten der erwähnten blauen Fäden ist eine Thatche, welche meinem Dafürhalten nach besondere Aufmerksamit verdient, da sie zu beweisen scheint, dass der berlinerblautige Körper an Stellen der Cyanidlösung sich zu bilden verıg, wo sich kein metallisches Eisen befindet. Es haben in r That besagte fadenartige Gebilde eine unverkennbare Aehnhkeit mit den sogenannten Metallbäumen, welcher Umstand f die Vermuthung führen könnte, dass, wie diese Metallbäume, auch jene blauen Fäden ihre Entstehung entweder direct oder direct einer galvanischen Thätigkeit verdanken. Ich gedenke äter diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuzuwenden ıd die etwa an ihn sich knüpfenden volta'schen Erscheinungen mauer zu untersuchen.

Lässt man metallisches Eisen lange genug in Berührung it der Kaliumeisencyanidlösung stehen, so wird diese beinahe illig entfärbt, wie sie auch das Vermögen verliert, auf blanm Eisen Berlinerblau zu bilden. Eine so beschaffene Lösung fert mit salpetersaurem Eisenoxyd starke und tief blaue Nierschläge, mit schwefelsaurem Eisenoxydul dagegen weisse. eraus scheint zu erhellen, dass eine wässrige Lösung des then Cyaneisenkaliums durch Berührung mit Eisen schon bei wöhnlicher Temperatur in das gewöhnliche Blutlaugensalz ıgewandelt werden kann. Es ist jedoch möglich, dass in der ter diesen Umständen veränderten Cyanidlösung noch andere rbindungen als das Kaliumeisencyanür sich befinden.

Kaum weniger rasch als das Eisen wirkt auch metallisches ık zersetzend auf das gelöste Cyanid ein.

Stellt man in ein offenes Gefäss, das mit dieser Lösung gefüllt ist, blanke Streifen von Zinkblech, so erscheinen bald an denselben gelblich-weisse Puncte und es setzt sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefässes ein pulverförmiger, etwas schmuzig weisser Körper ab. Nach vorläufigen Untersuchungen, die ich mit dieser Materie angestellt habe, besteht sie aus Kaliumzinkcyanid, dem wahrscheinlich etwas Zinkoxyd beigemengt ist.

Hat sich einmal nur eine Spur dieses weissen Körpers gebildet, so wird die rückständige Cyanidlösung durch salpetersaures Eisenoxyd gebläut, und es fällt damit der Niederschlag von Berlinerblau reichlich aus, wenn die Einwirkung des Zinks auf die Cyanidlösung längere Zeit gedauert hat. Die so veränderte Lösung vermag ebenfalls nicht mehr auf blankem Eisen Berlinerblau zu erzeugen, aus welchem Umstande hervorgeht, dass sie nun kein Kaliumeisencyanid mehr enthält.

Die stattgefundene Umänderung der letztgenannten Verbindung in das gelbe Blutlaugensalz wird übrigens auch daran erkannt, dass die ursprünglich stark gelbe Lösung beinahe wasserhell erscheint. Es ist kaum nöthig, zu erwähnen, dass die entfärbte Cyanidlösung, mit weiterem Zink zusammengestellt, den vorhin beschriebenen weissen Körper nicht mehr zu erzeugen vermag.

Ein sehr beachtungswerther Umstand ist die Thatsache, dass die durch Zink veränderte Cyanidlösung in merklicher Menge Ammoniak entwickelt, wenn dieselbe mit Kalihydrat versetzt und erwärmt wird. Woher dieses Ammoniak stammt, habe ich noch nicht auszumitteln die Zeit gehabt. Sollte sich etwa unter den erwähnten Umständen cyansaures Ammoniak oder Harnstoff bilden?

Damit durch Zink in der Lösung des Kaliumeisencyanids die beschriebenen Veränderungen bewerkstelligt werden, scheint ebenfalls die Anwesenheit freien Sauerstoffes nothwendig zu sein.

Wurden in ausgekochte, d. h. luftfreie, Cyanidlösung Stückchen von Zinkblech mit reiner Oberfläche gebracht und das Gefäss, welches beide Materien enthielt, möglichst sorgfältig verschlossen, so bemerkte ich nach Verfluss einiger Wochen noch keine Spur des erwähnten weissen Körpers, und das Metall erschien noch vollkommen glänzend.

Eben so war die stark gelbe Cyanidlösung nicht merklich blässer geworden, es bläuete jedoch sich dieselbe etwas, wenn ihr salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt wurde. Welche Rolle der Sauerstoff bei diesen Reactionen spielt, weiss ich nicht zu sagen, und um dieselbe kennen zu lernen, müssten jedenfalls weitere Versuche angestellt werden.

Wird Kaliumeisencyanidlösung mit Arsen, Antimon, Wismuth, Blei und Zinn zusammengebracht, so verändert sich dieselbe schnell und zwar in der Weise, dass sie mit Eisenoxydsalzen sich bläut. Hat selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Berührung zwischen Metall und Cyanidlösung auch nur eine halbe Minute lang gedauert, so tritt in letzterer bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon eine merkliche Bläuung ein, und lässt man die erwähnten Metalle mehrere Tage hindurch mit dem gelösten Cyanid zusammen stehen, so liefert dieses mit Eisenoxydsalzen merklich starke Niederschläge von Berlinerblau.

Merkwürdiger Weise wirkt Cadmium äusserst langsam auf das Cyanid ein und dieses Metall muss Tage lang mit der fraglichen Lösung in Berührung gestanden haben, damit sich die letztere mit salpetersaurem Eisenoxyd etwas merklich bläue.

Selbst Kupfer, Quecksilber und Silber vermögen die Cyanidlösung zu verändern und einen Theil derselben in Cyanür umzuwandeln. Es geht aber diese Reaction sehr langsam von Statten und ist tagelanges Zusammenstehen der letztgenannten Metalle mit der Cyanidlösung erforderlich, damit letztere bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd auch nur schwach sich bläue.

Eine Anzahl der erwähnten Metalle verlieren in der Cyanidlösung ihren Glanz (z. B. das Blei) und überziehen sich mit einer Hülle, deren chemische Natur ich noch nicht näher untersucht habe. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben, wie beim Zink und Eisen, Cyanverbindungen sind.

Eine eben so leichte als einfache Art, die chemische Veränderung nachzuweisen, welche die Cyanidlösung während ihrer Berührung mit den vorhin erwähnten Metallen erleidet, besteht darin, dass man einen Tropfen besagter Flüssigkeit auf die blanke Oberfläche eines der Metalle fallen lässt und denselben hierauf mit einem Tropfen aufgelösten salpetersauren Eisenoxyds versetzt. Unmittelbar nach stattgefundener Vermischung beider Lösungen wird die von ihnen benetzte Metallfläche mit

einer Schicht Berlinerblau's sich überziehen, und es tritt die oben beschriebene Reaction beinahe augenblicklich selbst dann ein, wenn die angewandten Metalle Kupfer, Quecksilber oder Silber sind.

Wie aus späteren Angaben erhellen wird, veranlassen die letzteren Metalle die Bildung von Berlinerblau vorzugsweise dadurch, dass sie das gelöste Eisenoxydsalz theilweise in das Oxydulsalz umwandeln.

Die mehr oxydirbaren Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Zinn u. s. w., verursachen die unter den erwähnten Umständen erfolgende Bildung von Berlinerblau auf eine doppelte Weise. Diese Metalle ändern ziemlich rasch einen Theil des Cyanids in Cyanür und einen Theil des Eisenoxydsalzes in das Oxydulsalz um. Wie nun leicht einzusehen, muss jede dieser Reactionen die Erzeugung von Berlinerblau zur Folge haben.

Höchst auffallend und überraschend erscheint mir die Thatsache, dass selbst auf Blechen von Palladium, Platin und Gold sich Berlinerblau erzeugt, wenn man auf dieselben ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Kaliumeisencyanid und salpetersaurem Eisenoxyd bringt.

Um sicher zu sein, dass an den bei meinen Versuchen benutzten Blechen der drei letztgenannten Metalle auch keine Spur einer fremdartigen Substanz hafte, so wurden sie erst sorgfältig mit Sandpapier gescheuert, dann etwa funfzehn Minuten in kochender Kalilösung gelassen und hierauf mit destillirtem Wasser abgewaschen. Die Platin- und Goldbleche behandelte ich überdiess noch eine Viertelstunde lang mit chemisch reiner siedender Salpetersäure, stellte dieselben nach dieser Operation eben so lange unter das Brunnenrohr, legte sie dann noch einige Zeit in siedendes destillirtes Wasser und glühte sie endlich ziemlich stark aus. Die Oberflächen dieser Metalle durften daher als möglichst rein angesehen werden.

Wie sich wohl zum voraus erwarten lässt, findet die Einwirkung des Palladiums, Platins und Goldes auf ein Gemisch von Cyanid- und Eisenoxydsalzlösung nicht auf eine sehr rasche Weise statt.

Auf meinen Blechen lag der gemischte Tropfen wohl eine halbe Stunde, bevor ich die geringste Veränderung in der Beschaffenheit der benetzten Metallfläche wahrnehmen konnte. Nach Verfluss dieser Zeit bemerkte ich am Rande des Tropfens, der auf dem Palladium lag, einen bläulichen Schein, während die

auf dem Golde oder Platin liegende Flüssigkeit noch keine merkliche Veränderung erlitten hatte. Einige Stunden später zeigten alle drei Metalle ganz deutliche blaue Ueberzüge (das Palladium den stärksten), und nach 12 Stunden hatte sich auch auf Gold- und Platinblech ein satter Ueberzug von Berlinerblau gebildet.

Ich habe noch nicht untersucht, ob Platin, Gold und Palladium, längere Zeit in Berührung mit blosser Cyanidlösung gesetzt, diese letztere so zu ändern vermögen, dass dieselbe mit einer Oxydsalzlösung sich bläut. Aus Gründen der Analogie bin ich aber geneigt zu glauben, dass diess der Fall sei.

Wenn nun schwer oxydirbare Metalle, wie Gold und Platin, wie auch die leichter oxydirbaren, wie Zink und Eisen, im Stande sind, die chemische Constitution des Kaliumeisencyanids unter den angeführten Umständen zu verändern, so dürfte wohl aus einer solchen Thatsache der Schluss gezogen werden, dass alle metallischen Körper ohne irgend eine Ausnahme die gleiche Wirkung auf das Haloïdsalz hervorzubringen vermögen.

Ich muss hier noch des Umstandes erwähnen, dass mehrere Oxyde auf das Cyanid in ähnlicher Weise verändernd einwirken, wie die metallischen Grundlagen dieser Oxyde selbst.

Giesst man Cyanidlösung auf fein zertheiltes Kupferoxydul oder Zinnoxydul, und lässt man beide Materien auch nur kurze Zeit zusammen stehen, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon merklich stark sich bläuen. Wahrscheinlich verhalten sich andere Oxyde, die begierig sind, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, auf eine ähnliche Weise.

Aber nicht nur die metallischen Körper oder gewisse metallische Verbindungen sind es, welche auf das Cyanid einen chemischen Einfluss der erwähnten Art auszuüben vermögen, auch eine Reihe nichtmetallischer Materien zeigen ein ähnliches Verhalten, wie zur Genüge aus folgenden Angaben erhellen wird.

Hält man Phosphor längere Zeit in Berührung mit unserer Cyanidlösung, so erhält diese die Eigenschaft, bei Zusatz von gelöstem Eisenoxyd (freilich nur in einem sehr schwachen Grade) sich zu bläuen. Taucht man aber ein Stückchen Phosphor in ein Gemisch von Cyanid- und Eisenoxydsalzlösung und lässt dasselbe einige Zeit in der Luft oder Flüssigkeit liegen, so umgiebt es sich mit einer Hülle von Berlinerblau. Diese Erscheinung scheint indessen ihren Grund hauptsächlich darin

zu haben, dass durch den Phosphor das Eisenoxydsalz theilweise in ein Oxydulsalz umgewandelt wird.

Da sich der Wasserstoff in mehr als einem Falle wie ein leicht oxydirbares Metall verhält, so interessirte es mich sehr, zu wissen, ob dieses Element auch ein derartiges Verhalten gegen das fragliche Cyanid zeige. Zu diesem Behufe liess ich längere Zeit reines Wasserstoffgas in die besagte Lösung strömen, es schien aber dieselbe unter diesen Umständen durchaus keine Veränderung in ihrer chemischen Constitution zu erleiden.

Anders wirkt indessen der Wasserstoff, wenn derselbe entweder im nascirenden Zustande oder in gewissen chemischen Verbindungen mit dem gelösten Cyanid in Berührung kommt.

Das einfachste Mittel, nascirenden Wasserstoff mit der Cyanidlösung in Contact zu setzen, gewährt uns die volta'sche Säule. Füllt man mit dem gelösten Cyanid zwei Gefässe, welche vermittelst einer porösen Wandung, z. B. einer thierischen Membran, unter einander communiciren, und führt man in die Flüssigkeit dieser Gefässe die Zuleitungsdrähte einer mässig kräftigen Säule ein, so wird der Theil der Cyanidlösung, in welchen die negative Elektrode taucht, d. h. in welchem sich Wasserstoff ausscheidet, schnell so verändert, dass er mit salpetersaurem Eisenoxyd einen blauen Niederschlag liefert.

Da ich an einem andern Orte das elektrolytische Verhalten des Kaliumeisencyanids zu beschreiben gedenke, so will ich mich hier nur auf die Bemerkung beschränken, dass, meiner Ansicht nach, der nascirende Wasserstoff es ist, dem die unter den erwähnten Umständen stattfindende Umwandlung des Cyanids in Cyanür zugeschrieben werden muss.

In einer unlängst von mir geschriebenen Abhandlung („über die Häufigkeit der Berührungswirkungen auf dem Gebiete der Chemie") habe ich auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass der chemisch gebundene Wasserstoff häufig gerade so gegen gewisse Körper sich verhält, als Wasserstoff, welcher im nascirenden Zustande sich befindet, mit anderen Worten, dass die chemische Affinität des chemisch gebundenen Wasserstoffes zu gewissen Materien grösser ist als die Affinität, welche freier Wasserstoff zu den gleichen Substanzen zeigt.

Der mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur vereinigte Wasserstoff, obgleich in dieser Verbindung noch gasförmig, wirkt dennoch sehr rasch auf die in Rede stehende Cyanidlösung ein, und zwar in ähnlicher Weise, wie diess der nascirende Wasserstoff thut.

Lässt man nämlich das eine oder das andere der letztgenannten Gase nur kurze Zeit in die Cyanidlösung treten, so wird hierdurch diese so verändert, dass sie mit Eisenoxydsalzen (auch noch nach Vertreibung der etwa in der Flüssigkeit aufgelösten Gase) blaue Niederschläge liefert. Vermischt man die Cyanidlösung, ehe sie der Einwirkung der genannten Wasserstoffverbindungen unterworfen wird, mit salpetersaurer Eisenoxydlösung, so findet beim Eintritt der Gase in das fragliche Gemisch eine merklich starke Fällung von Berlinerblau statt. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die drei erstgenannten Gasarten viel rascher wirken, als diess die drei metallischen Wasserstoffverbindungen zu thun vermögen.

Die hierbei erhaltenen blauen Niederschläge sind von mir bis jetzt noch nicht näher untersucht worden, ich bin aber geneigt zu glauben, dass sie ausser dem Berlinerblau noch Selen, Phosphor u. s. w. enthalten und dass es mithin vorzugsweise der Wasserstoff der erwähnten Gase ist, welcher verändernd auf die Cyanidlösung einwirkt.

Spielt nun der Wasserstoff in den genannten Gasarten eine so merkwürdige Rolle, so steht zu erwarten, dass dieses Element auch in manchen anderartigen Verbindungen in gleicher oder ähnlicher Weise auf das Cyanid reagiren werde.

Lässt man die Cyanidlösung mit Aether oder Weingeist auch noch so lange zusammen stehen, so scheint es nicht, als ob unter diesen Umständen die vermischten Materien auf einander einwirkten, da eine so behandelte Lösung bei Zusatz eines Eisenoxydsalzes nicht merklicher Weise gebläut wird.

Setzt man aber dem gelösten Cyanid, ausser Aether oder Weingeist, auch noch etwas salpetersaures Eisenoxyd zu, so fängt das Gemenge bald an, sich blau zu färben, und nach einigen Tagen hat sich ein merklich starker Niederschlag von dem schönsten Berlinerblau gebildet.

Hieraus erhellt, dass der Aether oder Weingeist entweder das Cyanid in Cyanür, oder das Eisenoxydsalz in Oxydulsalz

umändern. Auch ist es möglich, dass theilweise beide Salze eine Zersetzung durch den Aether oder Weingeist erleiden. Dass übrigens die letztgenannten Materien für sich allein das Eisenoxydsalz nicht zu verändern im Stande sind, wird weiter unten angegeben werden.

Aus Gründen der Analogie bin ich geneigt zu vermuthen, dass nur der Wasserstoff des Aethers oder der des Weingeistes es ist, durch welchen die eben erwähnten Veränderungen in der Zusammensetzung beider Salze zu Stande gebracht werden.

Versetzt man die Cyanidlösung mit gewöhnlichem Zucker und lässt diese Flüssigkeit nur wenige Minuten lang sieden, so bläut sich dieselbe schon merklich bei ihrer Vermischung mit salpetersaurem Eisenoxyd. Vermischt man die zuckerhaltige Cyanidlösung mit letztgenanntem Eisensalze, so wird ein solches Gemenge schon ohne stattfindende Erwärmung nach einigen Stunden blau erscheinen und nach einigen Tagen einen merklich starken Absatz von Berlinerblau zeigen.

Wird die Cyanidlösung mit Ameisensäure vermischt und erwärmt, so färbt sie sich blau, ohne hierzu eines Eisenoxydsalzes zu bedürfen; dampft man das Gemisch ab, bis alle Säure verjagt ist, und zieht man den Rückstand mit Wasser aus, so liefert dieser Auszug mit salpetersaurer Eisenoxydlösung einen Niederschlag von Berlinerblau.

Eine gleiche Veränderung veranlasst die Ameisensäure in der Cyanidlösung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; nur findet in diesem Falle die Reaction langsamer statt, als bei der Erwärmung geschieht. Nach mehrstündigem Zusammenstehen der Säure mit dem Cyanid erscheint jedoch die Flüssigkeit bereits deutlich gebläut, und im Laufe einiger Tage bildet sich eine merkliche Menge Berlinerblau's. Hat einmal eine Ausscheidung des letztgenannten Körpers stattgefunden, und trennt man denselben durch Filtriren von der Flüssigkeit ab, so wird diese bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon merklich gebläut.

In ähnlicher Weise wirken Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure auf die Cyanidlösung ein, und ohne Zweifel giebt es noch manche andere organische Säure, die ein gleiches Verhalten zeigt.

Was die Oxalsäure betrifft, so scheint sie weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur auf die Cyanidlösung zu wirken, denn weder wird die letztere für sich selbst, noch auch bei Zusatz eines Eisenoxyds merklich gebläut.

Unter allen organischen Verbindungen, deren Verhalten zur Cyanidlösung ich bis jetzt geprüft habe, zeichnet sich die Harnsäure durch ihre rasche Einwirkung auf besagtes Haloïdsalz am meisten aus. Hat die erwähnte Säure auch nur eine Minute lang mit der Cyanidlösung zusammengestanden, so wird diese bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon merklich stark blau gefärbt, und es wird der ausdrücklichen Bemerkung kaum bedürfen, dass Erwärmung die erwähnte Reaction bedeutend beschleunigt.

Kaum schwächer, ja vielleicht stärker noch als die Harnsäure, wirkt in Wasser gelöstes Kreosot auf die Cyanidlösung ein. Schüttelt man letztere mit wässriger Kreosotlösung nur wenige Augenblicke zusammen und fügt man dann ein Eisenoxydsalz hinzu, so findet schon eine starke Bläuung statt. Hat man durch Erhitzung das überschüssige Kreosot aus der Lösung verjagt, so liefert ein Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd einen beträchtlich starken Niederschlag von Berlinerblau.

Cinchonin und Morphium verhalten sich ähnlich der Harnsäure und dem Kreosot, dagegen scheinen Strychnin und Chinin keine Wirkung auf das Cyanid hervorzubringen.

Da ich von der chemischen Reinheit des von mir in Anwendung gebrachten Cinchonins nicht völlig überzeugt bin, so ist es möglich, dass von einer demselben noch beigemengten Materie die besagte Reaction herrührt. Hat aber wirklich auch das chemisch reine Cinchonin das Vermögen, unser Cyanid in Cyanür umzuwandeln, so kann ein derartiges Verhalten dazu benutzt werden, auf eine sehr leichte Weise die etwaige Anwesenheit jener Basis in Chinin nachzuweisen.

Wird Harnstoff in die Cyanidlösung gebracht, so scheint jener auf diese nicht einzuwirken; dampft man aber das Gemisch bis zur Trockne ab und erwärmt man dann den Rückstand so stark, als eben nöthig ist, damit aus demselben Ammoniak sich entwickele, so bläut sich die Masse ziemlich stark. Vor der Entbindung des Ammoniaks findet keine Farbenveränderung statt.

Bemerkenswerth ist auch das Verhalten, welches das Cyanid gegen salpetersaures Ammoniak zeigt. Erhitzt man letzteres Salz bis zur Schmelzung und trägt man nun einige Krystalle des Kaliumeisencyanids in die flüssige Masse ein, so färbt sich diese sofort tief blau und es entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure. Wird das Gemenge noch weiter erhitzt, so nimmt dasselbe eine rothgelbe Färbung an und giebt nun weder mit einem Eisenoxyd- noch Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag.

Wird aber die Masse, so lange sie noch blau erscheint, mit Wasser behandelt, so giebt das Filtrat mit salpetersaurem Eisenoxyd Berlinerblau.

Wird eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Ammoniak mit Cyanid versetzt und das Ganze zu einer breiartigen Masse eingedampft, so erscheint diese grün. Erhitzt man sie nun nicht völlig bis zum Schmelzen, so nimmt dieselbe eine hellblaue Farbe an, und giesst man auf die so behandelte Masse einiges Wasser, so färbt sie sich tief blau und es findet eine Ausscheidung von Berlinerblau statt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch salpetersaures Eisenoxyd nicht merklich gebläut.

Ausser den Metallen, den Oxydulen, dem nascirenden Wasserstoff und einer Anzahl organischer und unorganischer Wasserstoffverbindungen giebt es aber noch einige andere Materien zusammengesetzter Art, welche einen zersetzenden Einfluss auf das Cyanid ausüben, d. h. letzteres in Cyanür verwandeln, und es haben diese Materien auch das wieder mit einander gemein, dass sie unter gewissen Umständen einer weitern Aufnahme von Sauerstoff fähig sind.

Vermischt man Kaliumeisencyanid- mit salpetersaurer Eisenoxydlösung und fügt diesem Gemische einige Tropfen salpetrige Salpetersäure zu, so findet ein Niederschlag von Berlinerblau statt. Da die reine Salpetersäure in dem erwähnten Salzgemisch eine derartige Veränderung nicht veranlasst, so kann das angeführte Verhalten dazu dienen, selbst kleine Mengen von salpetriger Säure in der Salpetersäure zu entdecken.

Sehr energisch wirkt das Stickoxyd auf ein in Wasser gelöstes Gemisch von unserem Cyanid und salpetersaurem Eisenoxyd ein. Jede Blase dieses Gases, welche in diese Lösung tritt, umgiebt sich sofort mit einer blauen Hülle, und sehr rasch wird aus der Flüssigkeit Berlinerblau gefällt.

Es kann daher eine gemischte Lösung von Kaliumeisencyanid und salpetersaurem Eisenoxyd eben so gut als eine Eisenoxydulsalzlösung dazu benutzt werden, in gegebenen Fällen die Anwesenheit von Stickoxyd nachzuweisen.

Das Stickoxydulgas verhält sich nach meinen Versuchen gegen die erwähnte gemischte Salzlösung vollkommen indifferent.

Die schweflige Säure besitzt ebenfalls in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, das gelöste Cyanid so zu verändern, dass es mit einem Eisenoxydsalze blaue Niederschläge liefert.

Brennt man in einer mit Luft gefüllten Flasche den Schwefel eines Zündhölzchens ab und giesst man in dieselbe ein Gemisch des in Wasser gelösten Cyanids und salpetersauren Eisenoxyds, so findet eine reichliche Fällung von Berlinerblau statt. Es versteht sich von selbst, dass beim Einführen eines Stromes von gasförmiger schwefliger Säure in das fragliche Gemisch die gleiche Reaction eintritt.

Es bedarf auch wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dass dieses Verhalten der schwefligen Säure dazu benutzt werden kann, selbst kleine Mengen derselben in gewissen Körpern, z. B. in Schwefelsäure, zu entdecken.

Da die Fällung von Berlinerblau, welche die salpetrige Säure, das Stickoxydgas und die schweflige Säure in der Lösung des erwähnten Salzgemisches veranlassten, möglicher Weise einzig und allein davon herrühren könnte, dass jene drei Verbindungen das Eisenoxydsalz in Oxydulsalz umwandelten, während sie das Cyanid völlig unverändert liessen, so habe ich mich durch geeignete Versuche überzeugt, dass die drei genannten Körper auch auf die Cyanidlösung zersetzend einwirken.

Ohne Zweifel giebt es noch eine grosse Anzahl, namentlich organischer Materien, welche fähig sind, das Kaliumeisencyanid in Cyanür überzuführen und in Berührung mit jenem Salze selbst zersetzt zu werden. Vergleichen wir die Substanzen, an denen wir dieses Vermögen beobachtet haben, in Bezug auf ihren chemischen Charakter mit einander, so finden wir, dass dieselben durchschnittlich eine grosse Geneigtheit zeigen, mit Sauerstoff sich zu verbinden.

II. *Ueber die Eisenoxydsalze.*

Bei der Analogie, welche in einer Beziehung wenigstens zwischen dem Kaliumeisencyanid und den Eisenoxydsalzen besteht, lässt sich erwarten, dass diejenigen Substanzen, welche im Stande sind, unser Cyanid in Cyanür zu verwandeln, auch vermögen werden, die Eisenoxydsalze entweder ganz oder theilweise in Oxydulsalze überzuführen.

Meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben in der That diese Vermuthung vollkommen bestätigt, wie aus den folgenden Angaben erhellen wird.

Lässt man eine Lösung, z. B. von salpetersaurem Eisenoxyd, auch nur einige Minuten lang oder selbst eine noch kürzere Zeit mit Arsen, Antimon, Wismuth, Cadmium, Blei, Eisen, Zink und Zinn zusammen stehen, so wird dieselbe unsere Cyanidlösung schon merklich bläuen. Selbst Kupfer, Quecksilber und Silber bewirken, nur etwas langsamer als die vorhin erwähnten Metalle, eine solche Veränderung in der besagten Eisenoxydsalzlösung. Ob mit der Zeit diess auch Palladium, Platin und Gold zu thun vermögen, habe ich bis jetzt noch nicht ausgemittelt.

Die weiter oben angeführte Thatsache, gemäss welcher aus einem Gemisch von Cyanid- und salpetersaurer Eisenoxydlösung, auf Bleche der drei letzt genannten Metalle gebracht, sich nach mehrstündiger Berührung Berlinerblau ausscheidet, lässt vielleicht vermuthen, dass die drei fraglichen Körper eben sowohl auf das Eisenoxydsalz als auf das Cyanid einwirken.

Jedenfalls ist es ein ziemlich auffallendes Factum, dass z. B. Kupfer, Quecksilber und Silber dem Eisenoxyd Sauerstoff zu entziehen vermögen, ein chemisches Verhalten, das die Oxydationsverhältnisse dieser Metalle kaum voraussehen lassen. Wenn aber z. B. Silber in so unerwarteter Weise auf ein Eisenoxydsalz einwirkt, so könnte wohl von Seiten der noch minder oxydirbaren Metalle ein ähnlicher Einfluss ausgeübt werden.

Einige Oxydule, wie z. B. dasjenige des Kupfers, mit der Lösung des salpetersauren Eisenoxyds bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit in Berührung gesetzt, verändern das Eisensalz so, dass es die Cyanidlösung bläut.

So weit meine Versuche gehen, wirkt Phosphor auf die Lösung des salpetersauren Eisenoxyds rascher als auf diejenige des Cyanids ein.

Nach mehrstündigem Zusammenstehen jenes Körpers mit der genannten Eisensalzlösung hat diese die Eigenschaft erlangt, in der Cyanidlösung eine merkliche Bläuung zu veranlassen. Wie schon oben bemerkt worden, wird die Berlinerblaubildung wesentlich durch den Umstand beschleunigt, dass man eine Mischung beider Lösungen mit Phosphor in Berührung setzt.

Zucker, nur kurze Zeit mit der Eisenoxydsalzlösung erhitzt, verändert die letztere ebenfalls so, dass sie eine merkliche Fällung von Berlinerblau in der Cyanidlösung verursacht.

Ameisensäure, nur wenige Augenblicke mit dem gelösten Eisenoxydsalze erwärmt, veranlasst schon die Bildung von so viel Oxydulsalz, dass beim Vermischen dieser Flüssigkeit mit der Cyanidlösung Berlinerblau gefällt wird.

Citronensäure, Essigsäure und Weinsäure wirken in ähnlicher Weise. Ausgezeichnet durch ihre desoxydirende Wirkung auf die Lösung des salpetersauren Eisenoxyds ist die Harnsäure. Lässt man besagte Lösung auch nur eine Minute lang mit letztgenannter Säure in Berührung stehen, ohne dass man das Ganze erwärmt, so hat die abfiltrirte Flüssigkeit schon das Vermögen erlangt, aus der Cyanidlösung Berlinerblau zu fällen. Wie sich diess von selbst versteht, beschleunigt die Erwärmung der Salzlösung die Reaction der Harnsäure.

Kreosot übertrifft noch die Harnsäure durch seine desoxydirende Wirkung auf die Lösungen der Eisenoxydsalze.

Nur nicht so rasch, aber in ähnlicher Weise wie Kreosot und Harnsäure verändern das Cinchonin und Morphium die Lösungen der Eisenoxydsalze.

Nascirender Wasserstoff, mit einem gelösten Eisenoxydsalze in Berührung gesetzt, ertheilt letzterem ebenfalls die Eigenschaft, aus der Cyanidlösung Berlinerblau zu fällen.

Eben so verhalten sich die salpetrige Säure, das Stickoxydgas, die schweflige Säure und die Verbindungen des Wasserstoffes mit Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur.

Sie alle ändern, wenn z. B. in salpetersaure Eisenoxydlösung eingeführt, diese so um, dass sie mit Kaliumeisencyanid Berlinerblau bildet.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass viele Materien, von denen man bisher angenommen zu haben scheint, sie verhielten sich ganz wirkungslos gegen Eisenoxydsalze, diese letzteren zu Oxydulsalzen zu reduciren vermögen, gerade so wie die gleichen Materien im Stande sind, Kaliumeisencyanid in Cyanür umzuwandeln.

Ein solches Verhalten scheint mir die Anstellung weiterer Untersuchungen wünschenswerth zu machen und geeignet zu sein, die Chemiker zur genauen Ermittelung namentlich derjenigen Veränderungen zu veranlassen, welche die organischen Materien bei ihrer Berührung mit Lösungen der Eisenoxydsalze und des Kaliumeisencyanids erfahren. Denn es ist offenbar, dass z. B. Zucker, Harnsäure, Kreosot u. s. w., indem sie die genannten Salze modificiren, selbst eine Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung erleiden und aus ihnen neue Materien gebildet werden.

Eben so ist es nicht unmöglich, dass bei der Einwirkung mehrerer der genannten unorganischen Substanzen auf Eisenoxydsalze und das Cyanid Verbindungen entstehen, die bis jetzt entweder noch unbekannt sind, oder deren Bildung der Wahrnehmung der Chemiker entgangen ist.

Ich schliesse meine Notizen über die Eisenoxydsalze mit der Mittheilung einiger Beobachtungen, die mit dem im voranstehenden Aufsatze behandelten Gegenstande in Zusammenhang stehen und ihrer Eigenthümlichkeit wegen der Beachtung der Chemiker nicht ganz unwerth sein dürften. Wie bereits erwähnt, vergass ich bei meinen Untersuchungen über das Verhalten der organischen Säuren zu dem Kaliumeisencyanid und den Eisenoxydsalzen nicht, auch die Kleesäure in dieser Beziehung zu prüfen. Zu einiger Verwunderung fand ich, dass genannte Säure, mit Cyanidlösung selbst gekocht, dieser letztern das Vermögen nicht ertheilte, aus den Lösungen der Eisenoxydsalze Berlinerblau zu fällen. Eben so wenig wurden die letzteren durch Behandlung mit Kleesäure so verändert, dass sie mit Cyanidlösung Berlinerblau bildeten.

Dieser Umstand erschien mir so beachtenswerth, dass er mich veranlasste, einige weitere Versuche mit der Kleesäure anzustellen.

Ich vermischte verdünnte Lösungen von Kleesäure, salpetersaurem Eisenoxyd und Kaliumeisencyanid, füllte mit diesem

Gemische Flaschen und liess in dieselben Stickoxydgas, Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas treten. Während nun obigen Angaben zufolge die erwähnten Gasarten aus einer Flüssigkeit, die blos salpetersaures Eisenoxyd und Cyanid gelöst enthält, Berlinerblau niederschlagen, bewirken dieselben in dem kleesäurehaltigen Gemische keine solche Fällung und lassen es so gut als ungefärbt.

Damit aber dieses negative Resultat erhalten werde, ist jedoch erforderlich, dass die Kleesäure nicht in allzu geringer Menge in der besagten Lösung vorhanden sei.

Was das Selenwasserstoffgas betrifft, so vermag die Kleesäure dessen Einwirkung auf das fragliche Gemisch nicht gänzlich zu verhindern; denn beim Eintritt des genannten Gases in die Flüssigkeit färbt sich diese sofort blau. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Anwesenheit der Kleesäure die Wirkung des Selenwasserstoffes merklich schwächt.

Wird Cyanidlösung mit Harnsäure und Kleesäure zusammengestellt, so vermag ein Eisenoxydsalz keine blaue Färbung zu verursachen, wie lange auch die erwähnten Substanzen mit einander in Berührung gestanden haben mögen. Auch durch Erwärmung kann eine solche Reaction nicht bewerkstelligt werden.

In gleicher Weise verhindert die Kleesäure auch den Zukker und andere organische Materien, das Cyanid und die Eisenoxydsalze in der weiter oben angegebenen Art zu verändern.

Schliesslich bemerke ich noch, dass auch kein Berlinerblau gefällt wird, wenn man einem kleesäurehaltigen Gemisch von gelöstem Cyanid und salpetersaurem Eisenoxyd salpetrige Säure oder salpetrige Salpetersäure beifügt.

III. Ueber das Kaliumeisency[illegible]

Da dem in Wasser gelösten Kaliumei[illegible] leicht ein Theil seines Kaliums durch Chlor ent[illegible] kann, in der Weise, dass das Cyanür in Cyanid [illegible] wird, so ist zu vermuthen, dass unter gegebenen [illegible] der Sauerstoff eine derartige Umände[illegible] zu bewerkstelligen vermöge.

Es giebt die Zusammensetzung des gelben Blutlaugensalzes überhaupt der Vermuthung Raum, dass, wie das Cyanid durch gewisse desoxydirende Materien in das Cyanür sich verwandeln lässt, so auch das letztere durch gewisse sauerstoffhaltige Körper in Cyanid umgeändert werden könne.

Was nun zunächst den freien gasförmigen Sauerstoff betrifft, so ist wohl bekannt, dass derselbe, in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes eingeführt, auf dieses keinerlei Art von chemischer Wirkung ausübt. Ganz anders aber verhält sich der nascirende Sauerstoff gegen die gleiche Lösung.

Füllt man eine oben offene und unten mit Blase zugebundene Glasröhre mit der wässerigen Lösung unseres Cyanürs, stellt man diese Röhre in ein Gefäss, das die gleiche Lösung enthält, und führt man nun die Leitungsdrähte einer Säule in die Gefässe ein, so wird die Lösung desjenigen Gefässes, in welches die positive Elektrode taucht, rasch gelb gefärbt, d. h. das dort befindliche Cyanür in Cyanid umgewandelt.

Wie also der nascirende Wasserstoff das Cyanid in Cyanür überführt, so wird das Cyanür durch nascirenden Sauerstoff in Cyanid verwandelt.

Wir haben weiter oben gesehen, dass in manchen Fällen chemisch gebundener Wasserstoff auf das Cyanid gerade so einwirkt, wie diess nascirender Wasserstoff thut.

So kann nun auch gebundener Sauerstoff unter gewissen Umständen in einer Lösung des Kaliumeisencyanürs die gleiche Veränderung veranlassen, welche der nascirende Sauerstoff bewerkstelligt.

Da die Hälfte des Sauerstoffes, welchen das braune Bleihyperoxyd enthält, in einem gewissen Zustande chemischer Spannung sich befindet, d. h. grössere Geneigtheit zeigt, unter gegebenen Umständen mit gewissen leicht oxydirbaren Materien sich zu verbinden, als sie der freie Sauerstoff äussert; da ferner das besagte Bleihyperoxyd volta'sche Erscheinungen veranlasst, welche nach der Ansicht, die ich über den Zusammenhang des Galvanismus mit dem Chemismus habe, in dem eigenthümlichen Zustande des zweiten Mischungsgewichtes unseres Hyperoxyds ihren nächsten Grund haben: so vermuthete ich auch, dass das letztere eine wässerige Lösung des Cyanürs schon bei ge-

ihnlicher Temperatur zersetzen und in Cyanid umwandeln
ırde.

Meine Vermuthung erhielt durch Versuche die vollkommen-
Bestätigung, wie sofort aus folgenden Angaben erhellen
rd.

Wird eine wässerige Lösung des gewöhnlichen Blutlaugen-
lzes mit geschlemmtem Bleihyperoxyd angerührt, so zeigt schon
ch sehr kurzer Zeit die geklärte oder filtrirte Flüssigkeit eine
irbung, die tiefer gelb ist als diejenige, welche die Lösung
s Cyanürs besitzt.

Giesst man zu der in erwähnter Weise mit Hyperoxyd
handelten Cyanürlösung gelöstes und oxydfreies Eisenoxydul,
ist der hierbei entstehende Niederschlag nicht mehr weiss,
ndern schon merklich blau gefärbt.

Bei längerem Zusammenstehen des Hyperoxyds mit der
anürlösung wird diese immer gelber, so dass dieselbe, wenn
ch einigen Tagen mit reinem Eisenvitriol vermischt, einen tief
auen Niederschlag liefert.

Durch Erwärmung wird natürlich die besagte Reaction
schleunigt und zwar in dem Grade, dass die Cyanürlösung,
enn einige Stunden mit einer hinreichenden Menge des Hy-
roxyds gekocht, tief blaues Cyaneisen mit einer Lösung reinen
hwefelsauren Eisenoxyduls giebt, während sie bei Zusatz
ies oxydulfreien Eisenoxydsalzes nicht mehr gebläut wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei der Siedehitze der
isung, entfärbt sich nach und nach das braune Oxyd, und zwar
schieht diess in eben demselben Verhältnisse rasch, in wel-
em die Flüssigkeit eine tiefer gelbe Färbung annimmt.

Befreit man das entfärbte Oxyd von der anhängenden Cya-
llösung durch Auswaschen mit Wasser, so erscheint es ganz
eiss und verhält sich nach meinen vorläufigen Versuchen als
ı Gemenge von Bleioxydhydrat und kohlensaurem Bleioxyd,
elches letztere natürlich nur auf eine secundäre Weise aus
sterem entsteht.

Hat man die Cyanürlösung so lange mit Bleihyperoxyd
erirt, bis dieselbe mit salpetersaurem Eisenoxyd keinen Nie-
rschlag von Berlinerblau mehr liefert, und dampft man die so
ränderte und filtrirte Flüssigkeit hinreichend stark ab, so kry-
llisirt aus derselben das rothe Cyanid heraus. Die dabei

erhaltene Mutterlauge schmeckt stark alkalisch, bläut geröthetes Lakmuspapier, grünt den Veilchensirup, braust mit Säuren auf und verhält sich also wie kohlensaures Kali.

Aus den angeführten Thatsachen scheint zu erhellen, dass 1 Mischungsgew. Bleihyperoxyd auf 2 Mischungsgew. des Kaliumeisencyanürs so einwirke, dass aus beiden Materien 1 Mischungsgew. Kaliumeisencyanid, 1 Mischungsgew. Kali und 1 Mischungsgew. Bleioxyd entstehen.

Die Kohlensäure, die in beiden Salzbasen sich vorfindet, wird ohne Zweifel während des Zersetzungsactes aus der Luft eingesogen.

Das erwähnte Verhalten des Bleihyperoxyds zu dem Kaliumeisencyanür könnte vielleicht dazu benutzt werden, auf einem andern und bequemeren als dem bisherigen Wege das rothe Cyanid darzustellen.

Mennige, in Berührung mit der Cyanürlösung gesetzt, scheint auf letztere weder bei gewöhnlicher noch erhöhter Temperatur irgendwie chemisch einzuwirken. Ich liess acht Tage lang beide Materien zusammen stehen, und dennoch gab die von der Mennige abfiltrirte Flüssigkeit mit einem reinen Eisenoxydulsalz keinen merklich gebläuten Niederschlag.

Ein gleiches negatives Resultat erhält man selbst dann, wenn die Cyanürlösung mit Mennige gekocht wird.

Das Hyperoxyd des Mangans zeigt gegen gelöstes Blutlaugensalz ein Verhalten, ähnlich demjenigen des braunen Bleioxyds.

Wird fein gepulverter Braunstein zusammengerührt mit einer Lösung unseres Cyanürs, so färbt sich dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach tiefer gelb, und filtrirt man von der Flüssigkeit, nachdem auf dieselbe das Manganhyperoxyd einige Zeit eingewirkt hat, eine Portion ab, so wird diese mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes einen hellblauen Niederschlag liefern.

Es versteht sich von selbst, dass letzterer um so dunkler ausfällt, je länger die Berührung zwischen der Cyanürlösung und dem Braunstein gedauert hat.

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass das Manganhyperoxyd das Cyanür viel langsamer in Cyanid umwandelt, als diess das braune Bleihyperoxyd thut. In welchen Oxydationszustand der Braunstein in Folge seiner Einwirkung auf

das Cyanür versetzt wird, habe ich noch nicht untersucht. Ohne Zweifel wird bei der fraglichen Reaction ebenfalls freies Kali auftreten.

Setzt man Chromsäure in hinreichender Menge einer Lösung des Cyanürs zu, so fällt aus dieser das salpetersaure Eisenoxyd kein Berlinerblau mehr, wohl aber liefert dieselbe einen tief blauen Niederschlag mit einem Eisenoxydulsalz. Bei der Erwärmung der besagten Lösung scheidet sich eine grünliche Materie aus, welche Chromoxyd sein dürfte.

Erwärmt man doppelt-chromsaures Kali mit der Cyanürlösung, so scheidet sich ebenfalls ein grüner Körper aus und es erzeugt die rückständige Flüssigkeit kein Berlinerblau mit einem oxydulfreien Eisenoxydsalz, wohl aber mit Eisenvitriol.

Werden Lösungen von Cyanür und doppelt- oder einfach-chromsaurem Kali auch nur kalt zusammengebracht, so fällen aus solchen Gemischen die Eisenoxydulsalze Berlinerblau. Selbst das chlorsaure Kali, wenn mit der Cyanürlösung längere Zeit zusammengebracht, erzeugt mit dieser etwas Cyanid, was daraus abgenommen werden kann, dass das gelöste Salzgemisch immer gelber wird und mit einem reinen Eisenoxydulsalz einen hellblauen Niederschlag giebt. Die Umwandlung des Cyanürs in Cyanid geht jedoch unter den erwähnten Umständen äusserst langsam von Statten.

IV. Ueber die Eisenoxydulsalze.

Führt man die Zuleitungsdrähte einer volta'schen Säule in eine Lösung vollkommen oxydfreien schwefelsauren Eisenoxyduls ein, welche Lösung durch eine poröse Scheidewand in zwei Portionen getheilt ist, so wird natürlich derjenige Theil dieser Flüssigkeit, welcher mit der positiven Elektrode in Berührung steht, schnell so verändert, dass er Blutlaugensalzlösung blau fällt.

Wird Bleihyperoxyd mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zusammengebracht, so verwandelt sich letzteres beinahe augenblicklich und ohne Mithülfe der Wärme in ein basisches und in ein saures Eisenoxydsalz. Es findet jedoch diese Reaction nur dann statt, wenn die Eisenvitriollösung nicht vollkommen neutral ist, d. h. wenn sie einen Ueberschuss von Schwefelsäure hat. Die Lösung des vollkommen einfach-schwefel-

sauren Eisenoxyduls scheint, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, ganz indifferent gegen das braune Bleioxyd sich zu verhalten.

Der Braunstein wirkt unter den so eben erwähnten Umständen gerade so auf die Lösungen der Eisenoxydulsalze ein, wie diess das Bleihyperoxyd thut.

Chlorsaures Kali, mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erwärmt, verwandelt letzteres schnell in ein Oxydsalz.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dass die Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze verwandelt werden unter Umständen, welche denjenigen ähnlich sind, unter welchen das Kaliumeisencyanür in Cyanid übergeführt wird.

V. *Ueber das weisse Cyaneisen.*

Wenn der weisse mit Wasser versetzte Niederschlag, den man mit einer Kaliumeisencyanür- und einer Eisenoxydulsalzlösung erhält, an der positiven Elektrode sich blau färbt, so begreift sich eine solche Thatsache sehr leicht, da schon gasförmiger Sauerstoff eine gleiche Wirkung auf das weisse Cyaneisen ausübt.

Bemerkenswerth dagegen und meines Wissens unbekannt ist die Thatsache, dass unter gegebenen Umständen der in mehreren Verbindungen vorhandene Sauerstoff sich sofort aus denselben abtrennt und das weisse Cyaneisen plötzlich blau färbt.

Wird geschlemmtes Bleihyperoxyd mit weissem Cyaneisen, das in luftfreiem Wasser zertheilt ist, gemengt, so scheinen beide Körper, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, irgendwie auf einander zu wirken. Säuert man aber das besagte Gemenge durch einige Tropfen Schwefelsäure an, so wird dasselbe beinahe augenblicklich in das tiefste Blau umgewandelt.

Aus dieser Thatsache wird die folgende begreiflich. Wendet man zur Erzeugung des weissen Cyaneisens eine Eisenoxydulsalzlösung an, die nicht möglichst neutral ist, und fügt man dem so erhaltenen Niederschlage Bleihyperoxyd zu, so wird jener plötzlich blau gefärbt.

Manganhyperoxyd wirkt unter den gleichen Umständen gerade so auf das weisse Cyaneisen ein wie das braune Bleihyperoxyd.

Fügt man dem in Wasser zertheilten weissen Cyaneisen eine Lösung von Chromsäure zu, so wird es augenblicklich blau. Das gelöste doppelt-chromsaure Kali bringt dieselbe Wirkung auf das fragliche Cyaneisen hervor, nicht aber das einfach-saure Salz.

Der Erwähnung werth sind noch folgende zwei Thatsachen.

Giesst man die Lösung eines Eisenoxydsalzes über weisses Cyaneisen, so wird dieses letztere plötzlich tief blau gefärbt, und filtrirt man nun die Flüssigkeit vom Berlinerblau ab, so fällt aus ihr die Kaliumeisencyanidlösung Berlinerblau, welcher Umstand beweist, dass unter den angegebenen Umständen das Eisenoxydsalz in ein Eisenoxydulsalz verwandelt wird. Vermischt man mit einem gegebenen Quantum von salpetersaurer Eisenoxydlösung das weisse Cyaneisen in hinreichender Menge, so wird das Eisenoxydsalz gänzlich und beinahe augenblicklich zu Oxydulsalz.

Auf eine ganz ähnliche Weise verhält sich auch die Lösung des Kaliumeisencyanids gegen das weisse Cyaneisen, denn mengt man die beiden genannten Materien im gehörigen Verhältnisse zusammen, so wird das weisse Cyaneisen in das schönste Berlinerblau verwandelt. Filtrirt man von diesem nach stattgefundener Reaction die Flüssigkeit ab, so erscheint diese, anstatt tief gelb, beinahe farblos, und versetzt man sie nun mit der Lösung eines Eisenoxydsalzes, so erzeugt sich ein tief blauer Niederschlag, während die Lösung eines Eisenoxydulsalzes die Fällung des weissen Cyaneisens veranlasst.

Hieraus erhellt, dass unter den angegebenen Umständen das Kaliumeisencyanid in das Cyanür umgewandelt wird.

XXII.

Untersuchungen über die bei chemischen Verbindungen frei werdende Wärme.

Von

THOMAS GRAHAM.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. Nr. 146. Mai 1843.)

Die Untersuchungen, welche ich in dieser Abhandlung beschreiben werde, sind angestellt worden, ausschliesslich um die bei auf nassem Wege gebildeten chemischen Verbindungen frei werdende Wärme zu bestimmen. Die Wärme, die sich bei der Bildung solcher Verbindungen zeigt, wurde genau gemessen, wie sie sich unmittelbar der Flüssigkeit mittheilte, deren Temperatur sorgfältig beobachtet wurde. Die Temperaturerhöhung wird jedoch sehr oft durch zufällige Umstände afficirt; von dieser Art ist z. B. die Auflösung des Productes der Verbindung in Wasser oder einem andern Mittel; ferner die Aufnahme von Hydratwasser der gebildeten Verbindung, welches so gewöhnlich bei der Vereinigung einer Säure und einer Basis zu einem Salze stattfindet, und man kann deswegen die gefundene Temperaturerhöhung selten allein für die Folge der bei der Verbindung frei werdenden Wärme halten, ohne eine beträchtliche Correction vorzunehmen.

Als ich einige vorläufige Versuche anstellte, um zu erfahren, ob, wie man angenommen hat, verschiedene Basen derselben Classe eine gleiche Menge Wärme bei der Vereinigung mit derselben Säure hervorbringen, so fand ich, dass die Aequivalente der Oxyde des Kupfers und Zinks und das Aequivalent der Magnesia, wenn sie sich in sehr verdünnter Schwefelsäure auflösen, eine Temperaturerhöhung bewirken, jedes von 4,20°, 5,18° und 11,70°. Aber die so gebildeten schwefelsauren Salze enthalten alle Hydratwasser, und ein bedeutender Theil der gefundenen Wärme rührt von der Aufnahme dieses Wassers her, nämlich 3,49° bei dem schwefelsauren Kupferoxyd, 3,90° bei dem schwefelsauren Zinkoxyd und 4,12° bei der schwefelsauren Magnesia. Diese Salze sind in der Auflösung enthalten; die Auflösung der Salze ist aber begleitet von der Absorption einer gewissen Menge von Wärme oder von einer Temperatur-

erniedrigung, nämlich von 0,66° bei dem Hydrat des schwefelsauren Kupferoxyds, 0,93° bei dem Hydrat des schwefelsauren Zinkoxyds und 0,83° bei dem Hydrat der schwefelsauren Magnesia. Wenn man diese letzteren Grössen zu der zuerst bei der Auflösung der Oxyde beobachteten Wärme hinzufügt und die vorher angeführten Zahlen von derselben zuerst beobachteten Wärme abzieht, so erhält man die corrigirten Bestimmungen der Wärme, welche bei der Verbindung der angeführten Oxyde mit der Schwefelsäure (oder besser bei der Substitution des basischen Wassers der Schwefelsäure durch diese Metalloxyde) frei wird, bei dem Kupferoxyd 1,37°, bei dem Zinkoxyd 2,21° und bei Magnesia 8,41°, welche Zahlen, so weit davon entfernt, gleich gross zu sein, ungefähr in dem Verhältnisse zu einander stehen wie 2:3:12. Es ist also klar, dass die Bestimmungen der Wärme, welche bei der Auflösung der Salze absorbirt wird, wie derjenigen Wärme, welche bei der Aufnahme von Hydratwasser frei wird, den Untersuchungen vorausgehen müssen, welche die Bestimmung der bei der Bildung der Salze selbst aus ihren einfacheren Bestandtheilen eintretenden Temperaturerhöhung bezwekken, wenn die Salze auf nassem Wege gebildet werden.

Der Apparat, den ich bei diesen Untersuchungen anwandte, bestand in einem sehr empfindlichen Thermometer, mit einer kleinen Kugel, von der Art, wie sie bei dem Hygrometer mit feuchter Kugel angewandt werden, welches Greiner in Berlin verfertigt. Jeder Grad war in 5 Theile getheilt, jeder einzelne Theil war mit dem Auge wiederum in 5 Theile theilbar, so dass die Beobachtungen mit 25 Theilen eines Grades gemacht wurden. Bei der Prüfung von Glas- und anderen Gefässen fand ich, dass nichts bequemer und passender sei als ein geräumiger Platintiegel, welcher 1201,9 Gran wog und 5 Unzen Wasser in sich aufnehmen konnte. Das Thermometer und der Tiegel, nebst einem hohlen Cylinder von Palladium, welcher zum Umrühren angewandt wurde und 207,6 Gran wog, sind alle Apparate, die nothwendig zur Ausführung der folgenden Untersuchungen waren. Von dem Salze, oder überhaupt von der Substanz, womit experimentirt wurde, wurde immer eine dem Atomgewichte desselben entsprechende Menge genommen, die also ein Aeq. vorstellte, und die Menge des Wassers war immer constant dieselbe, nämlich 1000 Gran, und verhältnissmässig

gross, um die Veränderungen der specifischen Wärme der Flüssigkeit unbemerkbar zu machen.

Da das Wasser, der Tiegel, der Cylinder zum Umrühren und das Thermometer bei allen Versuchen dieselben sind, so sind die erhaltenen Resultate genau mit einander vergleichbar. Die Zahlen bezeichnen die relativen Mengen der Wärme, welche von Atomäquivalenten der Körper hervorgebracht wird.

I. Wasseraufnahme der Schwefelsäure.

1) H_2O, SO_3. Das erste Hydrat der Schwefelsäure wurde ganz rein angewandt und hatte ein specifisches Gewicht von 1,848. Die Menge, womit operirt wurde, war bei dieser so wie bei den anderen Substanzen immer der zwanzigste Theil der Zahl, welche 1 Aeq. im Grangewichte ausdrückte, nämlich 30,68 Gr. Schwefelsäure, da das Aeq. des ersten Hydrats derselben 613,5 beträgt. Dieselbe wurde in einer ausserordentlich dünnen Glaskugel gewogen, welche nachher in dem Wasser zerbrochen wurde, so dass die Säure vollständig vom Wasser aufgelöst wurde. Der grösste Theil der Wärme entwickelt sich in den ersten 2 oder 3 Secunden nach der Mengung der Substanzen, so dass die Entwickelung fast augenblicklich stattfindet. Um den Verlust an Wärme durch Mittheilung an die Luft während der kurzen Zeit, welche verfliesst, bevor das Thermometer zu einem festen Standpuncte gelangt, zu vermeiden, wurde der Tiegel, das Wasser und der zum Umrühren benutzte Cylinder vorsichtig bis zu dem Grade unter die Temperatur der Luft abgekühlt, als die Temperatur der Flüssigkeit nach Hinzufügung der Säure sich erhöhte, wie durch einen vorläufigen Versuch war ausgemacht worden. Der Tiegel ward ferner in ein Glasgefäss gestellt, welches Werg enthielt, um so viel wie möglich den Abfluss der Wärme zu verhindern. Ich verdanke einige werthvolle Winke rücksichtlich der Ausführung solcher Versuche den Schriften des Dr. Andrews*) und des Prof. Hess**), welche in ähnlichen Untersuchungen mir vorangegangen sind.

Die Temperaturerhöhung betrug bei einem vorläufigen Ver-

---

*) Phil. Mag. S. 3. vol. XIX. p. 183.
**) Ibid. p. 19.

suche 3,78° R., bei welchem das Wasser und das Gefäss nicht unter die Lufttemperatur waren abgekühlt worden. In zwei anderen Versuchen, bei welchen das Wasser und der Tiegel vor dem Zusatz der Säure vorsichtig waren abgekühlt worden, betrug die Temperaturerhöhung 3,88° und 3,85°. Das Mittel dieser letzten Resultate ist 3,86°, und dieses mag deshalb angesehen werden als die bei der Hydratisirung eines Aequivalentes des ersten Hydrats der Schwefelsäure erregte Wärme. Keine bemerkbare Veränderung der Temperatur zeigte sich, als man die Producte dieser Experimente noch weiter mit Wasser verdünnte.

2) $H_2O, SO_3 + H_2O$. Diess ist das krystallisirbare Hydrat der Schwefelsäure, dessen Dichtigkeit = 1,78 ist. 36,3 Gran, welche der Aequivalentenzahl entsprechen, wurden mit 1000 Gran Wasser vermischt, wie im vorhergehenden Falle. Die Temperaturerhöhung war in drei Experimenten = 2,40°, 2,40° und 2,36°; also das Mittel = 2,39°.

Bei der Auflösung dieses Hydrats entwickelt sich also 1,47° weniger Wärme als bei der des vorigen Hydrats. Es scheint daher, dass bei der Auflösung des ersten Hydrats 1,47° Wärme durch die Verbindung des ersten Atoms Wasser, mit welchem es das krystallisirbare Hydrat bildet, frei wird, und 2,39° der Verbindung desselben mit allen übrigen Atomen Wasser ihren Ursprung verdanken; zusammen macht diess eine Temperaturerhöhung von 3,86°.

3) $H_2O, SO_3 + 2H_2O$. Diess ist das Hydrat der Schwefelsäure, bei dessen Bildung die grösste Contraction beobachtet worden ist. Mit 41,93 Gran oder 1 Aeq. betrug die Temperaturerhöhung bei der Auflösung in 3 Experimenten 1,88°, 1,86° und 1,85°, von welchen die Mittelzahl ist = 1,86°. Die Differenz zwischen der Wärmemenge, welche durch dieses Hydrat, und derjenigen, welche durch das eben vorher besprochene Hydrat erregt wird, ist = 0,53°, welches also die bei der Hinzufügung des zweiten Atoms Wasser zum schwefelsauren Wasser stattfindende Temperaturerhöhung ist. Es ist genau ein Viertel von 1,47°, der Wärmemenge, welche von dem ersten Atom erregt wurde.

4) $H_2O, SO_3 + 3H_2O$. Bei Anwendung von 47,55 Gran oder einem Aequivalent dieses Hydrats war die Temperaturerhöhung in drei Experimenten 1,31°, 1,31° und 1,27°; also das mittlere Resultat ist = 1,30°. Die Differenz zwischen der durch die-

ses Hydrat erregten Wärmemenge und der durch das eben vorhergehende Hydrat hervorgebrachten ist = 0,56°, welche also die Wärme ist, die bei Hinzufügung des dritten Atoms Wasser zum Sulfat desselben frei wird. Nun erregte das zweite Atom 0,53°, so dass also das zweite und das dritte Atom des Wassers genau dieselbe Wärmemenge zu erregen scheint. Diess merkwürdige Resultat führt zu dem Schlusse, dass das zweite und dritte Atom des Wassers zusammengehören, oder dass die Hydratisation des schwefelsauren Wassers hier um 2 Atome zu gleicher Zeit fortschreitet, so dass also keine Zwischenstufe existirt, wenigstens nicht im Zustande der Auflösung, zwischen $H_2O, SO_3 + H_2O$ und $H_2O, SO_3 + 3H_2O$. Das letztere möchte wohl so zu schreiben sein: $H_2O, SO_3, H_2O + 2H_2O$.

5) $H_2O, SO_3 + 4H_2O$. Durch 53,18 Gran, oder 1 Aeq. dieses Hydrats, wurde die Temperatur der Auflösung um 1,05°, 1,07° und 1,05°, im Mittel also um 1,06° erhöht. Der Unterschied zwischen diesem und dem vorhergehenden, nämlich 0,24°, entspricht also der bei der Verbindung des vierten Wasseratoms mit dem Sulfat des Wassers erregten Wärme.

6) $H_2O, SO_3 + 5H_2O$. Mit 58,8 Gran oder 1 Aeq. dieses Hydrats betrug die Temperaturerhöhung in der Auflösung 0,88°, 0,88° und 0,85°, im Mittel also 0,87°. Die Wärme, welche herrührt von der Verbindung dieses fünften Atoms Wasser, ist 0,19°. Es ist nicht unmöglich, dass die durch das fünfte Atom erregte Wärme der Menge nach gleich ist der von dem vierten Wasseratom verursachten Wärmeentwickelung, und dass diese beiden Atome zusammengehören, gleich wie das zweite und das dritte Atom. Das hier angeführte Hydrat entspricht dem krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyd.

7) $H_2O, SO_3 + 7H_2O$. Bei Anwendung von 70,05 Gran oder 1 Aeq. war die Temperaturzunahme = 0,68°, 0,71° und 0,65°, Mittel also = 0,68°. Der Unterschied zwischen der Wirkung dieses und des vorhergehenden Hydrats ist 0,19°, welche also die Wärmemenge bezeichnet, die bei der Verbindung der beiden letzten Wasseratome, nämlich des 6. und 7. Atoms, frei wird. Dieses Hydrat des Sulfats vom Wasser entspricht der krystallisirten schwefelsauren Magnesia.

Bei der fortgesetzten Hydratisirung des Sulfats vom Wasser verhalten sich also die Quantitäten der erregten Wärme, wie folgt:

	Erregte Wärme.	Das sich bildende Hydrat.
Bei dem 1. At. Wasser	1,47°	$H_2O, SO_3 + H_2O$
bei dem 2. u. 3. At. zusammen	1,09°	$H_2O, SO_3 + 3H_2O$
bei dem 4. u. 5. At. zusammen	0,43°	$H_2O, SO_3 + 5H_2O$
bei dem 6. u. 7. At. zusammen	0,19°	$H_2O, SO_3 + 7H_2O$
bei Hinzufügung eines Ueberschusses von Wasser	0,68°	$H_2O, SO_3 + 7H_2O + xH_2O$.

Man wird bemerken, dass die von dem 1. At. erregte Wärme genau gleich der durch die vier folgenden Atome erregten ist, indem die Grössen =1,47° und 1,52° sind; die Differenz zwischen diesen Zahlen liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Dieselbe Folgerung hat der Prof. Hess aus seinen Versuchen über die Hydratisirung der Schwefelsäure gezogen. Indem man die ganze bei der Hydratisirung des Sulfats vom Wasser beobachtete Wärmemenge in 23 Th. theilt, so rühren 9 Th. derselben von dem 1. Wasseratome her, 9 von

den nächsten 4 At., 1 von den folgenden 2 At. und 4 von dem übrigen Ueberschusse an Wasser.

Obgleich die oben beschriebenen Versuche mit denen von Hess in der Hinsicht übereinstimmen, dass sie ein und dasselbe merkwürdige Resultat zur Folge haben, so differiren sie doch von denselben in anderer Hinsicht bis zu einem Grade, wie es schwer ist, sich zu erklären. Wenn ich meine Resultate auf dieselbe Scala, wie Hess die seinigen, zurückführe, so ergiebt sich folgende Vergleichung.

Die Wärmemenge beträgt bei Hinzufügung

	Hess.	Graham.
des 1. At. Wasser	2	2
des 2. At. —	1	0,72
der nächsten 3 At. Wasser	1	1,35
eines fernern Ueberschusses von Wasser	1	1,18
	5	5,25.

8) $H_2O, SO_3, H_2O + 10 H_2O$. 1 Aeq. dieses Hydrats, oder 92,55 Gran, wurde vermischt mit 969,3 Gran Wasser, also mit einer Quantität des letztern, welche mit dem schon in der Säure enthaltenen Wasser 1000 Gran ausmachte. Die Temperaturerhöhung betrug nach zwei Versuchen 0,37° und 0,41°, von welchen Resultaten das mittlere ist = 0,39°. Diess Hydrat enthält 4 At. Wasser mehr als dasjenige, mit welchem die eben vorher angeführten Versuche angestellt wurden, und entwickelt 0,29° weniger Wärme. Die Wärme also, deren Entstehen durch die Hinzufügung dieser 4 At. Wasser bewirkt wird, ist = 0,29°.

9) $H_2O, SO_3 H_2O + 14 H_2O$. 1 Aeq. dieses Hydrats, oder 115,05 Gran, wurde vermischt mit 915,6 Gran Wasser und in 2 Versuchen eine Temperaturerhöhung von 0,23° und 0,20° beobachtet, von welchen Resultaten das letztere wahrscheinlich das der Wahrheit am nächsten kommende ist. Daher erregen die zuletzt hinzugefügten 4 At. Wasser eine Wärme von 0,09° oder ungefähr ein Drittel der von den vorhergehenden 4 At. Wasser erregten Wärmemenge.

10) $H_2O, SO_3, H_2O + 24 H_2O$. Das Aeq. dieses Hydrats oder 171,3 Gran wurden vermischt mit 859,4 Gran Wasser und auf diese Art nach einem Versuche eine Temperaturerhöhung von 0,15° hervorgebracht. Das Hydrat war 3 Tage auf-

›wahrt worden, ehe der Versuch mit demselben angestellt wurde, enn unmittelbar nach seiner Bereitung war die bei der Auf-sung in mehr Wasser erregte Wärme bedeutend geringer als ie oben angegebene Menge, nämlich nach einem Versuche icht mehr als 0,06°.

11) $H_2O, SO_3, H_2O + 36 H_2O$. Die Aequivalentmenge ieser verdünnten Säure, oder 238,8 Gran, wurde ungefähr 1 tunde nach der Bereitung derselben mit 792 Gran Wasser ver-iengt; die beobachtete Wärme war = 0,11°.

12) $H_2O, SO_3, H_2O + 48 H_2O$. 1 Aeq., oder 306,3 Gran, urde ungefähr 3 Stunden nach der Bereitung dieser Säure it 724,4 Gran Wasser vermischt; es trat eine Temperaturer-öhung von 0,08° ein. Bei der Verdünnung desselben Hydrats, 4 Stunden nach seiner Bereitung, wurde eine Wärmezunahme on 0,13° beobachtet.

In dem letzten Hydrat ist die Schwefelsäure 9mal dem ewichte nach durch Wasser verdünnt; dennoch war dasselbe ›ch im Stande, bei einer fortgesetzten Verdünnung eine be-erkbare Temperaturerhöhung zu verursachen. Die Grenze, i welcher die Mischung von Säure und Wasser aufhört, bei ner weitern Hinzufügung von Wasser noch Wärme zu erre-n, wurde nicht beobachtet, aber die Wärmeentwickelung war cht mehr bemerkbar bei einer Mischung, die bestand aus 1 h. der concentrirten Säure und 30 Th. Wasser.

II. Hydrate der schwefelsauren Verbindungen aus der Magnesiafamilie.

Die Wärme, welche frei wird bei der Hydratisirung ver-hiedener wasserfreier schwefelsaurer Salze, verglichen mit der i der Schwefelsäure beobachteten, geben die folgenden aus ersuchen abgeleiteten Resultate an; es wurden bei diesen Ver-chen Aequivalentmengen der wasserfreien Salze im festen Zu-ınde in dieselbe Menge Wasser geworfen und die Tempera-rzunahme nach der Hydratisirung und vollständigen Auflösung r Salze beobachtet.

Schwefelsaures Manganoxydul	3,22°
schwefelsaures Kupferoxyd	3,73°
schwefelsaures Wasser	3,86°

schwefelsaures Zinkoxyd	4,17°
schwefelsaure Magnesia	4,33°.

Der wesentlichste Unterschied in den bei diesen Versuchen vorhandenen Umständen ist, dass, während die Schwefelsäure flüssig war, die Salze, die mit derselben verglichen wurden, nothwendiger Weise im festen Zustande sich befanden. Der Uebergang dieser letzteren in den flüssigen Zustand während des Versuches wird daher eine Wärmeabsorption von unbekannter Stärke verursachen, welches nicht der Fall ist bei der Schwefelsäure.

1) *Schwefelsaure Magnesia.* Dieselbe Methode wurde befolgt und derselbe Apparat angewandt wie bei den vorher beschriebenen Versuchen mit Schwefelsäure. Bei der Auflösung der Aequivalentmenge, 77,35 Gran ($\frac{1}{20}$ von 1547,02), vom krystallisirten Salze zeigte sich in drei Versuchen ein Sinken der Temperatur von 0,96°, 0,90° und 0,89°, im Mittel also von 0,92°. Bei diesen Versuchen wurde das in dem krystallisirten Salze enthaltene Wasser, welches 39,4 Gran beträgt, abgezogen von den 1000 Gran, die, wie gewöhnlich, zur Auflösung des Salzes angewandt wurden; wenn man aber diese Quantität Wasser noch hinzufügt, so wird man als mittleres Resultat 0,88° erhalten.

Das Salz wurde vollkommen wasserfrei gemacht, indem es einer anfangenden Rothglühhitze lange Zeit hindurch ausgesetzt wurde, und 1 Aeq. = 37,98 Gran wurde darauf als feines Pulver in 1000 Gran Wasser geworfen. Das Salz backte nicht zusammen und wurde beim Umrühren in ungefähr anderthalb Minuten vollständig aufgelöst. Die Temperaturerhöhung betrug nach zwei Versuchen 4,30° und 4,36°, wovon das Mittel ist 4,33°. Zu diesem muss noch die bei dem Flüssigwerden und der Auflösung des gebildeten Hydrats verloren gegangene Wärme hinzugefügt werden.

Temperaturerhöhung durch	MgO, SO_3	= 4,33°
Erniedrigung derselben bei der Auflösung von	$MgO, SO_3 + 3H_2O$	= 0,92°
		5,25.°

MgO, SO_3, H_2O. Es ist nicht leicht, die schwefelsaure Magnesia mit genau 1 At. Wasser verbunden zu erhalten. Das vorher besprochene Hydrat, wenn man es im Oelbade bei 400°

trocknete, enthielt auf 100 Th. schwefelsaurer Magnesia nur 14,14 Th. Wasser, anstatt 14,81, welches = 1 Aeq. ist. Das Hydrat war daher $^{21}/_{22}\,H_2O$. Die bei der Auflösung von 43,35 Gran oder einer Aequivalentmenge dieses Hydrats erregte Wärme betrug nach zwei Versuchen 3,06° und 3,09°, wovon 3,08° als die Mittelzahl angenommen wurde.

Eine Portion desselben Salzes, welche weniger stark getrocknet wurde, enthielt auf 100 Th. schwefelsaurer Magnesia 15,75 Wasser, welches = $1^1/_{17}\,H_2O$ ist. Die bei der Auflösung von 43,93 Gran, einem Aequivalente dieses Hydrats, erhaltenen Zahlen sind 3,03°, 2,98° und 2,93°, von welchen das Mittel = 2,98° ist. Die Mittelzahl aus den Resultaten dieser beiden Reihen von Versuchen, oder 3,03°, entfernt sich wahrscheinlich nicht weit von der Wahrheit.

Temperaturerhöhung bei der Auflösung von $MgO,SO_3,\ H_2O$ = 3,03°
Sinken derselben bei der Auflösung von $MgO,SO_3 + 7H_2O$ = 0,92°
die ganze durch MgO,SO_3,H_2O verursachte Wärme 3,95°.

Das wasserfreie Salz erregte 5,25°, während das erste Hydrat 3,95° Wärme entwickelt; der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen, oder 1,30°, ist daher die bei der Verbindung des ersten Atoms Wasser mit der schwefelsauren Magnesia frei werdende Wärme. Es scheint also, dass von der ganzen, bei der Hydratisirung der schwefelsauren Magnesia entwickelten Wärme ein Viertel der Verbindung des ersten Wasseratoms zuzuschreiben ist, denn $^1/_4$ von 5,25° ist = 1,31°.

2) *Schwefelsaures Zinkoxyd.* Die Aequivalentmenge des krystallisirten Salzes, oder 89,59 Gran, enthält 39,38 Wasser und wurde deswegen in 960,6 Wasser aufgelöst. Es trat bei zwei Versuchen eine Temperaturerniedrigung ein von 1,01° und 0,98°, im Mittel also von 1,00°. Diess übertrifft also merklich die bei der Auflösung der krystallisirten schwefelsauren Magnesia erzeugte Kälte, welche 0,92° beträgt. Dieser Unterschied findet wirklich statt und ist nicht etwa die Folge eines Versuchfehlers, denn nach zwei anderen Reihen von Beobachtungen, die mit demselben Salze angestellt wurden und welche mit einander, wenn auch nicht mit den vor-

hergehenden Versuchen verglichen werden können, waren die Resultate für die schwefelsaure Magnesia 0,85° ,0,80° u. 0,83°, wovon das Mittel = 0,83° ist; für das schwefelsaure Zinkoxyd 0,97°, 0,91° und 0,92°, im Mittel also 0,93°; eine grössere Kälte entsteht daher bei der Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds als bei der der schwefelsauren Magnesia, indem ein Unterschied stattfindet, der nach den zuerst angeführten Versuchen 0,08°, nach den letzteren aber 0,10° beträgt.

Von dem schwefelsauren Zinkoxyd, sorgfältig getrocknet und vollkommen wasserfrei gemacht, löste sich die Aequivalentmenge, 50,22 Gran, in 1000 Gran Wasser vollständig auf, mit Ausnahme einer geringen Spur einer flockigen Substanz. Die Temperaturerhöhung betrug nach einem Versuche 4,20°, nach einem andern 4,15°, im Mittel also 4,17°. Die erhaltenen Resultate sind mithin folgende:

Erhöhung der Temperatur bei der Auflösung von	ZnO, SO_3	$= 4,17°$
Sinken derselben bei der Auflösung von	$ZnO, SO_3 + 7H_2O$	$= 1,00°$
die ganze durch ZnO, SO_3 verursachte Wärme		$5,17°$.

Es ist eben so schwer, das Protohydrat des schwefelsauren Zinkoxyds zu erhalten, wie das entsprechende Hydrat der schwefelsauren Magnesia. Das Hydrat, womit die Versuche angestellt wurden, enthielt auf 100 Th. schwefelsauren Zinkoxyds 11,99 Th. Wasser, anstatt 11,207, welches 1 Aeq. desselben bezeichnet. Die Aequivaltmenge, 56,21 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser aufgelöst und verursachte nach zwei Versuchen eine Temperaturerhöhung von 2,34° und 2,33°. Da diese Zunahme der Temperatur für das wasserfreie Salz 4,17° beträgt, so ist der Unterschied von der durch das Hydrat bewirkten 4,17 — 2,34 = 1,83°, gleich der Wärmemenge, welche dem schon in dem Salze enthaltenen Wasser zukommt. Aber diese gefundene Wärmemenge kann nicht völlig einem einzigen Wasseratome zugeschrieben werden, da das Wasser in der untersuchten Verbindung etwas im Ueberschusse vorhanden ist, nach dem Verhältnisse von 11,99 : 11,21. Es ist schwer, geeignete Elemente für die nöthige Correction zu finden, man wird jedoch wahrscheinlich jenen beobachteten Unterschied auf 1,71°, nämlich

nach dem Verhältnisse 11,99 : 11,21, herabsetzen können, ohne irgend einen beträchtlichen Fehler zu begehen. Also erhalten wir:

Erhöhung der Temperatur bei der Auflösung von	$ZnO, SO_3,\quad H_2O$	$= 2,45°$
Sinken derselben bei der Auflösung von	$ZnO, SO_3 + 7H_2O$	$= 1,00°$
die ganze durch ZnO, SO_3H_2O verursachte Wärme		$3,45°.$

Die Differenz zwischen der durch das Protohydrat und der durch das wasserfreie Salz entwickelten Wärme, oder die Wärmemenge, welche bei Verbindung des ersten Wasseratoms frei wird, nämlich 1,71°, ist fast genau ein Drittel der ganzen bei der Hydratisirung des schwefelsauren Zinkoxyds beobachteten Wärme, denn ein Drittel von 5,17° ist = 1,72°. Die Wärmequantitäten, die durch das schwefelsaure Zinkoxyd in den beiden angeführten Zuständen frei werden, stehen also in dem Verhältniss = 4 : 6.

3) *Schwefelsaures Kupferoxyd.* 1 Aeq. des gewöhnlichen krystallisirten Salzes, welches $5H_2O$ enthält, nämlich 77,97 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser gelöst; die Temperatur fiel bei drei Versuchen um 0,67°, 0,65° und 0,68°, von welchen Resultaten das mittlere ist = 0,67°. Dieses, so wie die anderen schwieriger auflöslichen Salze, wurden vorher fein gepulvert und durchgesiebt; die Auflösung fand statt beim Umrühren in 1 Minute.

Von dem wasserfreien Salze wurden 49,84 Gran, = 1 Aeq., in 1000 Gran Wasser aufgelöst und dabei bei zwei Versuchen eine Temperaturerhöhung von 3,72° und 3,74° beobachtet. Die für das wasserfreie Salz gefundenen Resultate sind daher:

Erhöhung d. Temperatur durch die Auflösung von	CuO, SO_3	$= 3,73°$
Sinken derselben bei der Auflösung von	$CuO, SO_3 + 5H_2O$	$= 0,67°$
ganze Menge d. durch CuO, SO_3 verursachten Wärme		$4,40°.$

Das Protohydrat dieses Salzes ward durch Trocknen des krystallisirten Salzes im Salpeterbade bereitet, enthielt auf 100 Th.

schwefelsauren Kupferoxyds 11,83 Th. Wasser, anstatt 11,29, welche 1 Aeq. ausmachen. Die dem Aeq. entsprechende Quantität, 55,72 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser aufgelöst, wobei bei zwei Versuchen ein Steigen der Temperatur von 2,15° und 2,13° eintrat. Die dem schon mit dem Salze verbundenen Wasser zukommende Wärme ist also 3,73 — 2,14 = 1,59°. Diess Hydrat enthielt $1\frac{1}{22}\,H_2O$.

Als dasselbe noch weiter im Oelbade bei 370° getrocknet wurde, bestand es aus 100 Th. schwefelsauren Kupferoxyds und 11,44 Wasser, oder enthielt $1\frac{1}{75}\,H_2O$; das Salz war jetzt gänzlich weiss, indem die grüne Farbe kaum noch bemerkbar war. 1 Aeq. des letztern Salzes, oder 55,54 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser aufgelöst, aber etwas langsamer und schwieriger als das eben vorher besprochene Salz. Die bei zwei Versuchen beobachtete Zunahme der Temperatur der Flüssigkeit betrug 2,09° und 2,07°, welche, ungeachtet man eine höhere Temperatur erhalten musste, niedriger war als die bei den vorhergehenden Versuchen beobachtete. Der Verlust an Wärme bei den letzten Versuchen ist klar, und er ist grösstentheils, aber ich glaube nicht völlig, der langsameren Auflösung des Salzes zuzuschreiben. Wenn man den ersteren Resultaten den Vorzug giebt und $\frac{1}{22}$ Th. für den Ueberschuss über 1 At. Wasser, welcher schon in dem Salze enthalten war, abzieht, so bleibt 1,47° übrig für die der Verbindung des ersten Wasseratoms zukommende Wärme. Das Resultat für das Protohydrat ist also:

Steigen der Temperatur bei der Auflösung von	$CuO, SO_3, \quad H_2O$	= 2,26°
Sinken derselben bei der Auflösung von	$CuO, SO_3 + 5\,H_2O$	= 0,67°
ganze durch CuO, SO_3, H_2O verursachte Wärme		2,93°.

$\frac{1}{3}$ von 4,40°, der ganzen bei der Hydratisirung des schwefelsauren Kupferoxyds entwickelten Wärme, ist = 1,466°, also so nahe wie möglich gleich dem für das erste Wasseratom erhaltenen Resultate. Das Verhältniss ist dasselbe wie beim schwefelsauren Zinkoxyd, während bei der Hydratisirung der schwefelsauren Magnesia die durch das erste Wasseratom entwickelte Wärme ein Viertel der ganzen Wärmemenge beträgt. Es mag noch angeführt werden, wie aus den Versuchen mit der Schwe-

säure hervorzugehen scheint, dass dieselbe sich mehr dem örigen Salze in ihrem Verhalten nähert, als der schwefelsauren Magnesia, obgleich eine genaue Vergleichung nicht angestellt werden kann, da wir nicht im Stande sind, das völlig hydratisirte schwefelsaure Wasser in krystallinischer Form anzuwenden, und daher den Wärmeverlust bei dem Uebergange in den flüssigen Zustand gar nicht schätzen können.

4) *Schwefelsaures Eisenoxydul.* Von dem krystallisirten Salz, welches 7 At. Wasser enthält, löste sich 1 Aeq. = 86,39 Gran in 1000 Gran Wasser auf und verursachte in zwei Versuchen ein Sinken der Temperatur in der Flüssigkeit von 1° und 1,04°. Wenn man Rücksicht nimmt auf die 39,38 Gran Wasser, die durch das Salz zu den angewandten 1000 Gran hinzukommen, so erhält man die Resultate 1,04° und 1,08°, wovon das mittlere ist = 1,06°.

Sinken der Temperatur bei der Auflösung von $FeO, SO_3 + 7 H_2O = 1{,}06°$.

Das Protohydrat des schwefelsauren Eisenoxyduls, welches durch Trocknen des krystallisirten Salzes bei einer Temperatur von nahe 400° bereitet war, fand sich beinahe unlöslich in kaltem Wasser. Das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxydul war etwas mehr löslich, aber doch nicht hinlänglich, um sein Thermalverhalten gut beobachten zu können.

5) *Schwefelsaures Manganoxydul.* Das krystallisirte Salz, welches angewandt wurde, enthielt 5 At. Wasser. 1 Aeq. des Salzes, 75,47 Gran, wurde in 972 Gran Wasser bei 59° F. aufgelöst und ein Sinken der Temperatur in zwei Versuchen von 0,11° und 0,13° R., im Mittel also von 0,12° beobachtet.

Von demselben Salze, nachdem es durch die Hitze wasserfrei gemacht worden war, wurde 1 Aeq. = 47,35 Gran in 1000 Gran Wasser von 60° F. aufgelöst, wobei eine Temperaturerhöhung nach zwei Versuchen von 3,20° und 3,24° R. eintrat; das mittlere Resultat war also 3,22°.

Steigen der Temperatur bei der Auflösung von	MnO, SO_3	$= 3{,}22°$
Sinken derselben bei der Auflösung von	$MnO, SO_3 + 5 H_2O$	$= 0{,}12°$
ganze durch MnO, SO_3 verursachte Wärmemenge		3,34°.

Wenn das krystallisirte Salz bei einer Temperatur, welche nicht über 400° F. hinausging, gut getrocknet worden war, so enthielt dasselbe noch eine Quantität Wasser, welche nur wenig grösser war als die einem einzelnen Atom zukommende, nämlich 5,82 Gr. statt 5,62 Gran, in 52,97 Gran von diesem Hydrate des Salzes. Die Wärme, welche sich bei der Auflösung eines Aequivalentes dieses Protohydrats, oder von 52,97 Gran, in 1000 Gran Wasser zeigte, betrug nach zwei Versuchen 1,80° und 1,78°, im Mittel also 1,79°.

Steigen der Temperatur bei der Auflösung von	$MnO, SO_3, \quad H_2O$	$= 1,79°$
Sinken derselben bei der Auflösung von	$MnO, SO_3 + 5H_2O$	$= 0,12°$
		1,91°.

Es folgt hieraus, dass die bei der Verbindung des ersten Wasseratoms mit dem schwefelsauren Manganoxydul sich entwickelnde Wärme 3,34° — 1,91° = 1,43° beträgt. Diess Resultat ist nahe gleich 1,47°, der bei der Verbindung des ersten Wasseratoms mit dem schwefelsauren Kupferoxyd frei werdenden Wärme.

Die geringe Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls ist bemerkenswerth und unterscheidet diess Salz von den anderen schwefelsauren Salzen der Magnesiafamilie. Diess ist das einzige Salz dieser Classe, welches bei starker Concentration eine dicke Auflösung bildet und nur schwierig krystallisirt. Es wurde auch beobachtet, dass das Protohydrat des schwefelsauren Manganoxyduls nicht leicht in kaltem Wasser sich auflöst; die bei den oben beschriebenen Versuchen angewandte Menge des Protohydrats musste 2½ Minuten mit dem Wasser umgerührt werden, bevor die Flüssigkeit aufhörte, trübe zu sein, und das Salz vollständig aufgelöst war. Das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul löste sich vollständig und mit Leichtigkeit auf.

III. Schwefelsaure und chromsaure Verbindungen aus der Kalifamilie.

1) *Schwefelsaures Kali.* Gute Krystalle dieses Salzes wurden pulverisirt und durchgesiebt. Die Auflösung eines Aequivalentes (54,55 Gran) in 1000 Gr. Wasser, welche in 30 Secunden vollendet war, war begleitet von einer Temperatur-

erniedrigung nach zwei Versuchen von 1,50° und 1,52°, im Mittel also von 1,51°.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung des $KO, SO_3 = 1{,}51°$.

Dieselbe Quantität vom schwefelsauren Kali wurde aufgelöst in einer Mischung von 300 Gran verdünnter Schwefelsäure von 1,1 spec. Gew. und 700 Gran Wasser. Die trockene Säure in der Mischung wog 36 Gran; ein einzelnes Aeq. ist gleich 25 Gran. Die Auflösung ging eben so schnell oder noch schneller, als im reinen Wasser, von Statten; die Abnahme der Temperatur betrug 2,04°; die Differenz von 0,53° hängt wahrscheinlich zusammen mit der Bildung von doppelt-schwefelsaurem Kali.

2) *Chromsaures Kali.* Bei der Auflösung eines Aequivalentes, 62,09 Gran, von diesem Salz in 1000 Gran Wasser zeigte sich eine Temperaturerniedrigung von 1,18° im Wasser.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $KO, Cr\,O_3 = 1{,}18°$.

Wenn dasselbe in einer gleichen Menge derselben verdünnten Schwefelsäure, wie sie bei dem schwefelsauren Kali angewandt worden war, aufgelöst wurde, so färbte sich die Flüssigkeit roth, indem sich saures chromsaures Kali bildete, und nur eine sehr geringe Veränderung der Temperatur war zu bemerken, nämlich ein Sinken derselben von 0,08°.

3) *Doppelt-chromsaures Kali.* Das geschmolzene Salz wurde sorgfältig fein gepulvert und $\frac{1}{2}$ Aeq. angewandt, da das ganze Aeq. von 1000 Gran Wasser von 57° F., welches die Temperatur bei diesen Versuchen war, nicht aufgelöst wurde. Die Auflösung von 47,34 Gran, einem halben Aeq., war bei zwei Versuchen begleitet von einem Sinken der Temperatur um 1,98°. Es trat keine bemerkbare Temperaturveränderung ein bei der Verdünnung dieser Auflösung. In der verdünnten Schwefelsäure, wie sie bei den Versuchen mit den beiden vorhergehenden Salzen angewandt wurde, zeigte sich ein Sinken der Temperatur bei der Auflösung eines halben Aeq. des doppelt-chromsauren Kali's von 2,00°, also genau dasselbe Verhalten wie im reinen Wasser. Die durch ein ganzes Aeq. des doppelt-chromsauren Kali's bewirkte Temperaturerniedrigung wird daher sein = 3,96°.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $KO, 2CrO_3 = 3{,}96°$.

Die bei der Auflösung des doppelt-chromsauren Kali's absorbirte Wärme ist also sehr beträchtlich. Sie scheint, der Menge nach, gleich derjenigen zu sein, welche bei der Auflösung des *salpetersauren Kali's* verschwindet. 1 Aeq. des letzteren Salzes, 65,25 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser aufgelöst und bewirkte eine Temperaturerniedrigung in der Flüssigkeit von 3,86°. Die Temperatur dieser Flüssigkeit sank noch um 0,10°, als dieselbe noch mit 1000 Gran Wasser verdünnt wurde, so dass also bei der Auflösung eines Aeq. dieses Salzes in derselben Menge von Wasser, wie zur Auflösung eines Aeq. des doppelt-chromsauren Kali's angewandt wurde, ein Sinken der Temperatur um 3,96° beobachtet wurde. Bei einem zweiten Versuche sank die Temperatur bei der Auflösung eines Aeq. des salpetersauren Kali's um 3,95°.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $KO, NO_5 = 3{,}96°$.

Es ist möglich, dass diese Uebereinstimmung nicht zufällig ist, sondern abhängig von einer Wärmeäquivalenz (*thermal equivalency*) der N_2O_5 und Cr_2O_6, der beiden mit Kali in diesen beiden Salzen vereinigten Säuren. Wenn das einzelne Aeq. Stickstoff in der Salpetersäure durch drei dividirt oder als aus 3 At. bestehend betrachtet wird, statt aus 2, wie aus anderen Gründen angenommen wird, dann würden die Säuren beider Salze dieselbe Anzahl von Atomen enthalten, nämlich 8, und das doppelt-chromsaure Kali, welches bisher unter den Salzen so anomal erschien, würde dann dem salpetersauren Kali ähnlich zusammengesetzt sein.

4) *Dreifach-chromsaures Kali.* Von diesem Salze lösten sich 63,63 Gran, oder ½ Aeq., leicht und vollständig in 1000 Gran Wasser auf, indem die Temperatur des letztern um 1,63° erniedrigt wurde. Aber das dreifach-chromsaure Kali verändert seine Farbe, weil es sich, in's Wasser geschüttet, grösstentheils in doppelt-chromsaures Kali und in Chromsäure zersetzt, welche beide sich sehr bald auflösen, die letztere noch schneller als das erstere.

Ein halbes Aeq. dieses Salzes wurde in 1000 Gran verdünnter Salpetersäure von einem spec. Gewicht = 1,1453 auf-

gelöst, wobei ein Sinken der Temperatur in der Flüssigkeit um 1,28° beobachtet wurde. Aber auch in diesem Auflösungsmittel schien das dreifach-chromsaure Kali sich zu zersetzen, mit Ausscheidung der Chromsäure, obgleich in einem geringeren Grade als bei dem vorhergehenden Versuche. In einer Flüssigkeit jedoch, welche schon etwas von dem Salze enthielt, wie die letztere z. B., löste sich eine neue Quantität, die hinzugethan wurde, ohne weitere Zersetzung auf. Ein halbes Aeq. des Salzes löste sich in dieser Flüssigkeit mit einer Temperaturerniedrigung von 1,14° auf, welches für ein ganzes Aeq. des Salzes 2,28° ausmacht. Die Wärmecapacität dieser Auflösung unterscheidet sich nicht wesentlich (wie ich glaube) von derjenigen der 1000 Gran Wasser.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $KO, 3 Cr O_3 = 2,28°$.

Ein halbes Aeq. des krystallisirten *doppelt-phosphorsauren Kali's*, oder 42,68 Gran, löste sich in 1000 Gran Wasser auf und verursachte in demselben ein Sinken der Temperatur um 1,12°, welches 2,24° für das ganze Aeq. giebt.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $KO . 2H_2 O, P_2 O_5 = 2,24°$.

Eine entsprechende Menge des krystallisirten *doppelt-arseniksauren Kali's*, oder 56,38 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser aufgelöst und bei einem Versuche ein Sinken der Temperatur um 1,13°, bei einem andern um 1,18° beobachtet. Bei einem dritten Versuche wurde die Auflösung eines ganzen Aeq. dieses Salzes, oder 112,75 Gran, begleitet gefunden von einer Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit um 2,15°. Es ist in den aus den Versuchen mit diesem Salze erhaltenen Resultaten ein grösseres Schwanken zu bemerken als in den aus den Versuchen mit anderen Salzen abgeleiteten; es scheint dieses daher zu rühren, weil die völlige Temperaturerniedrigung nicht in dem Augenblicke der Auflösung eintrat, sondern eine geringe Portion Wärme wurde erst nach und nach während 3 oder 4 Minuten nach der Auflösung absorbirt. Das Mittel dieser drei Beobachtungen giebt 2,26° für 1 Aeq. des Salzes.

Sinken der Temperatur bei
Auflösung des $2H_2 O . KO, As_2 O_5 = 2,26°$.

Das Verhalten dieser beiden Salze ist interessant in Beziehung auf das dreifach-chromsaure Kali. Das letztere Salz enthält 14 At., welches auch die Zahl der Atome in dem doppelt-phosphorsauren und doppelt-arseniksauren Kali ist, wenn man die Aeq. vom Phosphor und Arsenik eben so wie beim Stickstoff zusammengesetzt denkt, aus drei Atomen.

Da Kali sowohl dem dreifach-chromsauren wie auch dem doppelt-phosphorsauren Kali gemeinschaftlich ist, so bleiben, wenn man dasselbe von beiden Salzen wegnimmt, 3 Aeq. der Chromsäure übrig, welche in gewisser Hinsicht 1 Aeq. ausmachen für 1 Aeq. Phosphorsäure nebst 2 Aeq. Wasser. Die Betrachtung über die Phosphorsäure erinnert uns an die Ansicht, welche neulich von Wurtz über die Constitution der unterphosphorigsauren Verbindungen aufgestellt worden ist; in diesen nämlich werden die 2 At. Wasser, welche in allen diesen Salzen enthalten sind, nicht als ein Theil der Basis, sondern als der Säure angehörig betrachtet, indem ein neutrales unterphosphorigsaures Salz sich darstellt als $RO + P_2O, H_4O_2$ oder vielmehr $RO + P_2O_3H_4$. Denn wir stellen uns hier die Zusammensetzung des doppelt-phosphorsauren Kali's so vor: $KO + P_2O_7H_4$, entsprechend dem dreifach-chromsauren Kali, $KO + Cr_3O_9$, wo dann P_2 1 Aeq. ist für Cr_3, und $O_7 + H_4$ für O_9. Die 2 At. Wasser können jedoch dessenungeachtet in einem doppelt-phosphorsauren Salze durch eine starke Basis verdrängt werden, nicht aber in einem unterphosphorigsauren Salze. Das Verhalten dieser Salze zeigt einen progressiven und unmerklichen Uebergang der basischen Elemente eines Salzes zu den Bestandtheilen seiner Säure, und die Existenz von Zwischenzuständen (*intermediate conditions*) gewisser Elemente, welche wir wohl auffassen müssen, wenn auch unsere chemischen Formeln uns nicht in den Stand setzen, dieselben zu bezeichnen, da diese Formeln nur die Extreme dieser Zustände auszudrükken vermögen.

1 Aeq. der wasserfreien *Chromsäure*, oder 32,59 Gran, verursachte bei der Auflösung in 1000 Gran Wasser eine Temperaturerhöhung von 0,51°. Ein zweites Aequivalent, in derselben Lösung aufgelöst, erzeugte eine Temperaturerhöhung von nur 0,38°. Das Verhalten dieser Säure zum Wasser ist also sehr verschieden von dem der Schwefelsäure.

5) *Schwefelsaures Natron.* Bei der Entfernung des hygroskopischen Wassers, welches die Krystalle dieses Salzes gewöhnlich in grosser Menge enthalten, durch Auspressen mittelst Fliesspapier, verliert dieses Salz leicht eine geringe Menge von seinem chemisch gebundenen Krystallwasser. Das krystallisirte Salz enthielt, wie sich aus der Analyse ergab, auf 100 Theile schwefelsauren Natrons nur 121,5 Wasser, anstatt 126,1 Theile, welches = 10 Atomen ist. Die Aequivalentmenge des völlig hydratisirten Salzes ist 100,85 Gran, aber die des hier untersuchten Salzes nur 98,79 Gran. Die letztere Quantität, welche 54,2 Gran Wasser enthielt, löste sich in 946 Gran Wasser in einer halben Minute auf und bewirkte eine Abnahme der Temperatur um 4,43°. Diese Temperaturabnahme wird fast allein, wie sogleich einleuchten wird, verursacht durch das Flüssigwerden des mit dem Salze verbundenen Wassers, dessen Menge bei dem Versuche 54,2 Gran betrug, anstatt 56,2, welche = 10 At. sind. Die Temperaturerniedrigung muss also vergrössert werden nach dem Verhältnisse von 54,2 : 56,2 und wird = 4,59°.

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $NaO, SO_3 + 10H_2O = 4{,}59°$.

Dieselbe Quantität des Salzes wurde, wie bei den Versuchen mit den vorher erwähnten Salzen, in derselben verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, wobei die Temperatur um 5,00° sank, welches, auf dieselbe Art wie bei dem letzten Resultate corrigirt, eine Temperaturabnahme von 5,19° für 1 Aeq. des Salzes giebt. Also ist die Temperaturabnahme bei der Auflösung von schwefelsaurem Natron in verdünnter Schwefelsäure um 0,60° grösser als in reinem Wasser, ein Umstand, der wahrscheinlich zusammenhängt mit der Bildung von doppelt-schwefelsaurem Natron.

Das schwefelsaure Natron wurde in einer starken Hitze entwässert, ohne jedoch geschmolzen zu werden. Die Auflösung des wasserfreien Salzes geht etwas schwierig von Statten, weil sich augenblicklich eine harte cohärente Masse bildet, wenn das Salz in Wasser geworfen wird, zu deren Zerbrechung und Auflösung 2 oder 3 Minuten erforderlich sind. Es zeigt sich hierbei eine sehr unbedeutende Temperaturveränderung. Bei

einem Versuche trat eine Temperaturerhöhung von 0,10° ein. Bei einem andern Versuche, bei welchem das Salz nach und nach unter beständigem Umrühren hinzugefügt wurde und deswegen weniger zusammenbackte, und die Auflösung in kaum zwei Minuten bewerkstelligt wurde, beobachtete man eine Temperaturerhöhung von 0,18°. Der letztere Versuch ist offenbar der zuverlässigste. Die sich für das schwefelsaure Natron ergebenden Resultate sind also folgende:

Steigen der Temperatur bei der Auflösung von	NaO, SO_3	$= 0{,}18°$
Sinken derselben bei der Auflösung von	$NaO, SO_3 + 10 H_2O$	$= 4{,}59°$
ganze durch NaO, SO_3 verursachte Wärme		4,77°.

Die letztere Zahl bezeichnet die Wärmemenge, welche frei wird bei der Bildung eines festen Hydrats des schwefelsauren Natrons, welches 10 At. Wasser enthält; es ist merkwürdig, wie wenig dieselbe die bei der Krystallisation desselben Salzes entwickelte Wärme oder die bei der Auflösung des krystallisirten Salzes beobachtete Kälte übertrifft. Es scheint, als ob das Wasser nur wenig mehr als die seinem flüssigen Zustande zukommende Wärme verliert bei der Vereinigung mit dem trocknen schwefelsauren Natron zu einem festen Hydrate.

Das schwefelsaure Natron, welches man in trockner Luft von 50° bis 55° F. eine Woche lang hat effloresciren lassen, besteht aus 100 Th. trocknen Salzes und 0,46 Wasser. Die Aequivalentmenge dieses Salzes, welches fast wasserfrei war, oder 44,81 Gran wurden in 1000 Gran Wasser aufgelöst und hierbei eine sehr unbedeutende Temperaturveränderung, nämlich ein Steigen derselben um 0,05° beobachtet.

6) *Schwefelsaures Ammoniak.* Von dem durch freiwilliges Verdampfen an der Luft krystallisirten Salze, welches 1 At. Krystallwasser enthält, wurde 1 Aeq. oder 47,03 Gran in 1000 Gran Wasser aufgelöst, wobei sich nach drei Versuchen eine Temperaturerniedrigung zeigte von 0,65°, 0,64° und 0,61°, woraus als mittleres Resultat 0,65° sich ergiebt.

Sinken der Temperatur bei Auflösung von	$N_2H_8O, SO_3 + H_2O$	$= 0{,}63°$.

Das durch Trocknen bei 248° F. wasserfrei gemachte Salz war körnig-krystallinisch und neutral gegen Reagenzpapier. 1 Aeq., = 41,41 Gran, verursachte ein Sinken der Temperatur in der Flüssigkeit nach drei Experimenten von 0,51°, 0,53° und 0,49°, im Mittel also von 0,51°.

Sinken der Temperatur durch Auflösung von $N_2 H_8 O, SO_3 = 0,51°$.

Eine bemerkbare, aber sehr geringe Temperaturerniedrigung, welche nicht 0,02° überschreitet, zeigt sich, wenn man diese Auflösung des schwefelsauren Ammoniaks noch mit einer gleichen Menge Wasser von derselben Temperatur vermischt.

Bei der Auflösung in einer verdünnten Säure, welche besteht aus einer Mischung von 300 Gran Schwefelsäure, deren Dichtigkeit = 1,1 ist, und aus 700 Gran Wasser, bringt 1 Aeq., 41,41 Gran, ein Sinken der Temperatur nach zwei Experimenten von 1,17° und 1,14° hervor, wovon das Mittel = 1,16° ist. Es ist also die Abnahme der Temperatur bei der Auflösung des schwefelsauren Ammoniaks in verdünnter Schwefelsäure um 0,65° grösser als in reinem Wasser. Dieses Sinken der Temperatur war bei dem schwefelsauren Natron um nahe dieselbe Zahl grösser, nämlich um 0,60°, und beim schwefelsauren Kali um 0,53°, wenn diese Salze in derselben verdünnten Säure anstatt in Wasser aufgelöst wurden.

IV. Schwefelsaure Doppelsalze.

1) *Doppelt-schwefelsaures Kali.* Von dem gewöhnlichen, in rhomboëdrischen Krystallen krystallisirten schwefelsauren Doppelsalze von Wasser und von Kali wurde 1 Aeq., oder 85,25 Gran, in 1000 Gran Wasser aufgelöst und in zwei Versuchen eine Temperaturerniedrigung von 1,96° und 1,95° bemerkt. Dasselbe Salz wurde in starker Hitze geschmolzen und gepulvert; es löste sich darauf wiederum auf, während die Temperatur der Flüssigkeit bei zwei Versuchen um 1,94° und 1,90° sank. Die durch die Auflösung dieses Salzes bewirkte Kälte scheint also vor und nach dem Schmelzen desselben genau dieselbe zu sein.

Das Resultat der Versuche ist:

Sinken der Temperatur bei der
Auflösung von $H_2 O, SO_3 + KO, SO_3 = 1,95°$.

Ich war begierig, mit diesem Salze das wasserfreie doppelt-schwefelsaure Kali von Jacquelain zu vergleichen, welches beschrieben worden ist mit der Fähigkeit, sich in Wasser ohne Zersetzung aufzulösen. 1 Aeq. von schwefelsaurem Kali wurde dem gemäss in 2 Aeq. der Schwefelsäure mit Hülfe der Wärme aufgelöst, und man erhielt während des Abkühlens einen reichlichen Niederschlag von einem Salze in kleinen seidenartigen Krystallen. Da diese das bewusste Salz zu sein schienen, so wurde 1 Aeq. desselben, oder 79,60 Gran, aufgelöst und ein Sinken der Temperatur um 1,90° beobachtet. Da das Resultat nicht von dem mit dem vorigen Salze erhaltenen verschieden war, so wurde die Bereitung des wasserfreien Salzes wiederholt. Die bei dem zweiten Versuche erhaltene schwammige Masse von dünnen prismatischen Krystallen wurde ausgepresst, wieder in Wasser aufgelöst und abermals ausgepresst. Das Salz bestand noch aus kleinen prismatischen Krystallen. Die Auflösung von 39,8 Gran, $\frac{1}{2}$ Aequivalent, bewirkte eine Abnahme der Temperatur in zwei Versuchen um 0,91° und 0,95°, welches für das ganze Aeq. 1,86° ausmacht. Von demselben Salze verursachte, bevor es zum zweiten Male aufgelöst worden war, $\frac{1}{2}$ Aeq. ein Sinken der Temperatur um 0,96°, das ist für das ganze Aeq. 1,92°. Diese Resultate sind übereinstimmend mit den vorher mit dem wasserhaltigen doppelt-schwefelsauren Salze erhaltenen, wenn man Rücksicht darauf nimmt, dass eine geringere Quantität des Salzes angewandt wurde, ein Umstand, welcher einigen Zweifel rücksichtlich der Zusammensetzung des prismatischen Salzes erregt. Das Product von der zweiten Krystallisation wurde deswegen analysirt; 19,30 Gran desselben gaben 32,34 Gran von schwefelsaurem Baryt, welche 11,12 Gran oder 57,59 p. C. Schwefelsäure entsprechen; 22,53 Gran verloren bei 150° nicht an Gewicht, aber 0,24 Gran oder 1,02 p. C. Wasser bei einer vorsichtigen Schmelzung. Die Menge der Schwefelsäure in dem Salze ist beträchtlich unter der dem wasserfreien doppelt-schwefelsauren Kali zukommenden, welche nämlich 62,98 p. C. ausmachen würde; dagegen nähert sie sich sehr der in dem wasserhaltigen schwefelsauren Doppelsalze enthaltenen Menge, nämlich 58,74 p. C. Die Methode des Hrn. Jacquelain hat mir deshalb kein wasserfreies doppelt-schwefelsaures Kali geliefert, und keine meiner Untersuchungen spricht

für die Existenz eines solchen Salzes; die seidenartigen prismatischen Krystalle, welche ich erhielt, sind nämlich nichts Anderes als eine ungewöhnliche Form der Verbindung des schwefelsauren Wassers mit dem schwefelsauren Kali.

2) *Doppelt-schwefelsaures Natron.* 1 Aeq., 75,27 Gran, von einer und derselben Darstellung dieses Salzes, verursachte bei der Auflösung nach drei Versuchen ein Sinken der Temperatur um 0,40°, 0,28° und 0,17°. Es löst sich nicht so leicht auf wie das doppelt-schwefelsaure Kali, möglicher Weise wegen der theilweisen Zersetzung und Bildung einer Portion von neutralem schwefelsaurem Natron. Dieselbe Annahme erklärt auch den Mangel an Uebereinstimmung in den erhaltenen Resultaten. Wenn man das mittlere dieser Resultate nimmt, so ist das

Sinken der Temperatur bei
der Auflösung von $H_2O, SO_3 + NaO, SO_3 = 0{,}28°$.

Die bei der Auflösung des doppelt-schwefelsauren Kali's in Wasser beobachtete Temperaturerniedrigung ist fast gleich derjenigen, die bei der Auflösung des neutralen schwefelsauren Kali's in verdünnter Schwefelsäure sich zeigt, indem die erstere = 1,95° und die zweite 2,04° beträgt. Es ist jedoch zweifelhaft, ob das Sinken der Temperatur in dem zweiten Falle einfach der unmittelbaren Bildung und der Auflösung des doppelt-schwefelsauren Kali's zugeschrieben werden kann, wenn das schwefelsaure Kali und verdünnte Schwefelsäure mit einander gemengt und aufgelöst werden. Bei der Bildung des doppelt-schwefelsauren Kali's haben wir sowohl die Substitution des schwefelsauren Kali's für das zweite Atom Wasser im schwefelsauren Wasser, als auch wird zu gleicher Zeit alles übrige Wasser, welches mit dem schwefelsauren Wasser in der wasserhaltigen Schwefelsäure verbunden ist, ausgestossen, weil das doppelt-schwefelsaure Kali kein Krystallisationswasser enthält.

Da nun durch diess der ursprünglichen Verbindung mit dem schwefelsauren Wasser hinzugefügte Wasser eine grosse Menge Wärme entwickelt worden war, so sollten wir eigentlich erwarten, dass bei der Ausstossung dieses Wassers wiederum Wärme absorbirt oder Kälte hervorgebracht werden müsste.

3) *Schwefelsaures Magnesia-Kali.* 1 Aeq. des krystallisirten Salzes, nämlich 126,28 Gran, welches 33,75 Gran Krystallwasser enthält, wurde in 976,2 Gran Wasser von 52° F. aufgelöst, indem beinahe 2 Minuten lang die Flüssigkeit umgerührt wurde; es wurde ein Sinken der Temperatur beobachtet von 2,30° R. Der Versuch ward mit demselben Erfolg wiederholt. Aber es wurde bemerkt, dass kurze Zeit nach der Auflösung eine geringe Temperaturerhöhung eintrat, die unabhängig war von irgend einem äussern Einflusse und nach Verlauf von 4 Minuten bis zu 0,20° R. betrug. Es ist diess nicht das einzige Salz, bei dessen Auflösung dem Sinken der Temperatur unmittelbar ein geringes, aber doch merkliches Steigen derselben folgt.

Diess Salz wurde bei einer schwachen Rothglühhitze, indem es derselben fast zwei Stunden lang ausgesetzt wurde, wasserfrei gemacht, nicht aber geschmolzen. Wenn das Salz nach dem Glühen in's Wasser geworfen wurde, so blieb die Flüssigkeit zwei oder drei Minuten lang weiss und milchig, nachher aber löste sich das Salz vollständig auf, ohne einen Rückstand übrig zu lassen. Die bei der Auflösung eines ganzen Aequivalentes des wasserfreien Salzes, oder von 92,53 Gran, eintretende Temperaturerhöhung betrug 1,57°; bei der Auflösung eines halben Aequivalentes, oder 46,2 Gran, 0,80°, was für das ganze Aequivalent wiederum 1,60° giebt.

Steigen d. Temperatur
bei d. Auflösung von $MgO, SO_3 + KO, SO_3$ $= 1,60°$
Sinken derselben bei
der Auflösung von $MgO, SO_3 + KO, SO_3 + 6H_2O = 2,30°$
ganze durch $MgO, SO_3 + KO, SO_3$ erregte Wärme 3,90°.

Das krystallisirte schwefelsaure Magnesia-Kali, in einem Salpeterbade getrocknet, enthielt noch 18,32 Wasser auf 100 Theile wasserfreien Salzes. Nun sind 18,24 Wasser $= 3H_2O$; das krystallisirte Salz hatte also die eine Hälfte seines Wassers verloren und nur 3 At. noch zurück behalten. Von diesem Salze wurde 1 Aeq., oder 109,4 Gran, in 1000 Gran Wasser aufgelöst und dabei ein Sinken der Temperatur nach drei Versuchen von 1,35°, 1,30° und 1,35°, im Mittel also von 1,33° beobachtet.

Sinken d. Temperatur
bei d. Auflösung von $MgO,SO_3 + KOSO_3 + 3H_2O = 1,33°$.

Die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung dieses Hydrats ist geringer als die bei der Auflösung des vorigen eintretende, und zwar um die Quantität der bei der Verbindung des Salzes mit den fehlenden 3 At. Wasser sich entwickelnden Wärme.

Die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung des Salzes mit den ersten 3 At. Wasser frei wird, beträgt daher 2,93°, und die der anderen 3 At. 0,97°, welches zusammen 3,90° ausmacht. Es entwickelt sich also so genau wie möglich dreimal so viel Wärme durch die ersten 3 At. Wasser als durch die letzten 3 At.

4) *Schwefelsaures Magnesia-Ammoniak.* Die Auflösung eines Aequivalentes, oder 113,13 Gran, des krystallisirten Salzes in 1000 Gran Wasser war begleitet von einer Temperaturerniedrigung nach zwei Versuchen um 2,20° und 2,15°, woraus das mittlere Resultat = 2,17° sich ergiebt. Wenn dasselbe in 976,2 Gran Wasser, eben so wie das Kalisalz, aufgelöst worden wäre, so würde die Erniedrigung um $^1/_{30}$ grösser, oder = 2,24° gewesen sein.

Sinken d. Temperatur
bei d. Auflösung von $MgO,SO_3 + N_2H_8O,SO_3 + 6H_2O = 2,24°$.

Das Sinken der Temperatur bei der Auflösung des entsprechenden Kalisalzes betrug 2,30°.

5) *Schwefelsaures Eisenoxydul-Kali.* Bei der Auflösung von 122,17 Gran oder 1 Aeq. des krystallisirten Salzes in 1000 Gran Wasser zeigte sich nach zwei übereinstimmenden Versuchen eine Temperaturabnahme von 2,20°. Aber diese Zahl muss um $^1/_{30}$ vergrössert werden, eben so wie beim vorhergehenden Salze; die Abnahme der Temperatur beträgt dann 2,27°.

Sinken d. Temperatur
bei d. Auflösung von $FeO,SO_3 + KO,SO_3 + 6H_2O = 2,27°$.

6) *Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak.* In zwei Versuchen wurden 61,20 Gran des krystallisirten Salzes, welche $^1/_2$ Aeq. ausmachen, in 983 Gran Wasser aufgelöst und

hierbei eine Temperaturerniedrigung von 1,11° und 1,13° beobachtet, also von 2,24° für ein ganzes Aeq.

Sinken d. Temperatur
bei d. Auflösung von $MnO, SO_3 + N_2H_8O, SO_3 + 6H_2O = 2{,}24°$.

Es scheint also, dass die bei der Auflösung absorbirte Wärme (Liquefactionswärme, *the heat of liquefaction*) bei diesen vier krystallisirten Doppelsalzen, dem schwefelsauren Magnesia-Kali, dem schwefelsauren Magnesia-Ammoniak, dem schwefelsauren Eisenoxydul-Kali und dem schwefelsauren Manganoxydul-Ammoniak, genau gleich gross ist.

7) *Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali.* Das Sinken der Temperatur bei der Auflösung eines halben Aequivalentes, 69,26 Gran, des krystallisirten Salzes in 1000 Gran Wasser wurde durch drei Versuche gefunden = 1,33°, 1,27° und 1,30°, im Mittel also = 1,30°, welches daher für ein ganzes Aeq., oder 138,52 Gran, 2,60° giebt.

Das Salz wurde durch Erhitzen bis nahe zum Rothglühen wasserfrei gemacht, ohne jedoch geschmolzen zu werden. Ein halbes Aeq., 52,39 Gran, wurde in 1000 Gran Wasser gelöst; es entstand eine Erhöhung der Temperatur nach zwei Versuchen von 0,83° und 0,87°, also im Mittel von 0,85°. Die Temperaturerhöhung für ein ganzes Aeq., 104,77 Gran des Salzes, beträgt daher 1,70°.

Steigen d. Temperatur
bei d. Auflösung von $ZnO, SO_3 + KO, SO_3 = 1{,}70°$
Sinken derselben bei
der Auflösung von $ZnO, SO_3 + KO, SO_3 + 6H_2O = 2{,}60°$
ganze durch $ZnO, SO_3 + KO, SO_3$ verursachte
Wärme 4,30°.

8) *Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* Von dem krystallisirten Salze wurden 62,45 Gran oder ein halbes Aeq. in 983 Gran Wasser aufgelöst und ein Sinken der Temperatur nach zwei Versuchen um 1,33° und 1,28° beobachtet, welches für das ganze Aeq. 2,63° giebt.

Sinken d. Temperatur
bei d. Auflös. von $CuO, SO_3 + N_2H_8O, SO_3 + 6H_2O = 2{,}63°$.

Das Sinken der Temperatur bei der Auflösung dieser zwei eben erwähnten Salze ist daher bei beiden genau gleich gross.

9) *Schwefelsaures Eisenoxydul-Kali.* Von diesem Salze, welches in kleinen, aber scharf begrenzten Krystallen gebildet war, wurden 67,66 Gran, $\frac{1}{2}$ Aeq., in 983 Gr. Wasser aufgelöst, wobei nach zwei Versuchen die Temperatur um 1,25° und 1,22° sank, also für das ganze Aeq. um 2,47°.

Sinken d. Temperatur
bei d. Auflösung von $FeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6H_2O = 2,47°$.

10) *Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* Von dem krystallisirten Salze wurde $\frac{1}{2}$ Aeq., oder 62,64 Gran, in 983 Gran Wasser aufgelöst und dabei eine Temperaturerniedrigung von 1,37° und 1,36° beobachtet.

Sinken der Temperatur
bei d. Auflösung von $ZnO, SO_3 + KO, SO_3 + 6H_2O = 2,73°$.

11) *Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali.* Die Auflösung eines halben Aequivalentes des krystallisirten Salzes, oder von 69,07 Gran, in 1000 Gran Wasser war begleitet von einer Abnahme der Temperatur in zwei Versuchen um 1,54° und 1,50°, oder für das ganze Aequivalent, 138,14 Gran, beträgt diese Temperaturerniedrigung 3,08 und 3,00°, also im Mittel 3,04°.

Das krystallisirte Salz wurde durch Erhitzen bis nahe zum Rothglühen entwässert, wodurch dasselbe zusammensinterte, aber nicht schmolz. Die Auflösung von 52,2 Gran, einem halben Aequivalent, bewirkte in zwei Versuchen ein Sinken der Temperatur von 1,01 und 0,96°, oder für ein ganzes Aeq. 2,02 und 1,92°, aus welchen gefundenen Zahlen die mittlere = 1,97° ist.

Steigen d. Temperatur
bei der Auflösung von $CuO, SO_3 + KO, SO_3$ = 1,97°
Sinken derselben bei d.
Auflösung von $CuO, SO_3 + KO, SO_3 + 6H_2O$ = 3,04°
ganze bei der Hydration des $CuO, SO_3 + KO, SO_3$
entwickelte Wärme 5,01°.

Die Temperaturabnahme bei der Auflösung dieses krystallisirten Doppelsalzes ist gleich 3,04°, während dieselbe bei der Auflösung der einzelnen Bestandtheile dieses Salzes für das schwefelsaure Kali 1,51° beträgt und für das Hydrat des schwefelsauren Kupferoxyds 0,67°, welches zusammen nur 2,18°

ausmacht, also um 0,86° weniger beträgt als die für das Doppelsalz gefundene Grösse. Das Sinken der Temperatur bei der Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd-Kali's nähert sich mehr dem durch seine einzelnen Bestandtheile bewirkten, indem nämlich jenes 2,60° und das letztere 1°+1,51° =2,51° ist. Die Temperaturabnahme bei der Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Magnesia-Kali's wurde gefunden = 2,30°, die durch die einzelnen Bestandtheile des Salzes verursachte = 0,92°+1,51°=2,43°. Keine merkliche Temperaturveränderung wurde beobachtet, wenn die Auflösung zweier dieser Salze zur Bildung eines Doppelsalzes mit einander gemengt wurden, welches die Behauptung des Dr. Andrews zu unterstützen scheint, dass nämlich bei der Verbindung von Salzen keine Wärme entwickelt werde.

Es ist mir nicht gelungen, einen directen Beweis von der Bildung der schwefelsauren Doppelsalze bei der Mischung zu erhalten. Zu einer Auflösung von 77,97 Gran, oder 1 Aeq., des krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds in 1000 Gran Wasser wurden 41,41 Gran oder 1 Aeq. des bei 234° getrockneten schwefelsauren Ammoniaks hinzugesetzt und das letztere aufgelöst. Die Temperatur sank bei der Auflösung des letztern Salzes um 0,56° oder gerade um eben so viel, als wenn das Salz in reinem Wasser aufgelöst worden wäre. Keine Farbenveränderung in der Auflösung des Kupfersalzes fand statt. Das letztere Salz wurde eben zu diesem Versuche ausgewählt, weil es mehr geeignet zu sein scheint, Doppelsalze zu bilden, als selbst das schwefelsaure Kali.

In gewissen Fällen bildet sich ein Doppelsalz bei Anwendung einer sauren schwefelsauren Verbindung, während diess nicht bei dem neutralen schwefelsauren Salze der Fall ist; so bildet sich z. B. das schwefelsaure Zinkoxyd-Natron aus dem schwefelsauren Zinkoxyd und dem sauren schwefelsauren Natron, nicht aber aus dem schwefelsauren Zinkoxyd und neutralem schwefelsaurem Natron.

Setzt man zu einer Auflösung von 85,23 Gran, oder 1 Aeq. des krystallisirten sauren schwefelsauren Kali's, in 1000 Gran Wasser 89,59 Gran oder das Aeq. des krystallisirten schwefel-[illegible] Zink[illegible] so löst das letztere sich auf mit einer Tem-[illegible]erni[illegible] von 1,00°, also ganz derselben wie im r[illegible]

sen Wasser. Setzt man ferner zu einer ähnlichen Auflösung des sauren schwefelsauren Kali's 77,35 Gran oder 1 Aeq. der krystallisirten schwefelsauren Magnesia, so bringt die Auflösung derselben eine Temperaturerniedrigung von 0,86° hervor, welche wiederum gerade so gross ist als die, welche die Auflösung des letztern Salzes in reinem Wasser erzeugt. Die Doppelsalze krystallisiren aus diesen beiden Auflösungen mit Leichtigkeit heraus.

Ich habe vorher das wasserfreie schwefelsaure Magnesia-Kali angeführt als entsprechend dem Protohydrat der schwefelsauren Magnesia. Nun nehmen diese beiden Salze 6 Atome Wasser auf, und die Menge der dabei entwickelten Wärme ist bei beiden Salzen fast genau gleich gross.

	Hydrationswärme.
$MgO, SO_3 + KO, SO_3$	3,90°
$MgO, SO_3 + H_2O$	3,95°.

Wenn man die analog zusammengesetzten Zinksalze mit einander vergleicht, so bemerkt man bei diesen nichts Aehnliches, sondern es treten andere Verhältnisse auf.

	Hydrationswärme.
$ZnO, SO_3 + KO, SO_3$	4,30°
$ZnO, SO_3 + H_2O$	3,45°
ZnO, SO_3	5,17°.

Diese Wärmemengen zeigen unter sich ein bemerkenswerthes Verhältniss; wenn man sie alle durch 0,86° theilt, so erhält man:

$ZnO, SO_3 + H_2O$	4,01°
$ZnO, SO_3 + KO, SO_3$	5°
ZnO, SO_3	6,01°.

Die Menge der durch das erste Atom Wasser bei seiner Vereinigung mit dem schwefelsauren Zinkoxyd entwickelten Wärme ist = 1,71°. Wenn diese Menge nur halb so gross gewesen wäre, = 0,86°, und die übrigen 0,86° bei der Verbindung der folgenden 6 At. entwickelt würden, + der Wärme, deren Entstehen diese 6 At. Wasser wirklich veranlassen, dann würde offenbar die bei der Verbindung der 6 At. Wasser mit a Protohydrat des schwefelsauren Zinkoxyds entwickelte

Wärme vollkommen gleich derjenigen sein, welche bei der Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyd-Kali's frei wird, so wie diese Wärmemenge auch bei den entsprechenden Magnesiasalzen gleich gross ist.

Die durch die entsprechenden Kupfersalze entwickelten Wärmemengen, mit ihren Zahlenverhältnissen, sind folgende:

	Hydrationswärme.	Verhältnisse.
$CuO, SO_3 + H_2O$	2,93°	4°
CuO, SO_3	4,40°	6°
$CuO, SO_3 + KO, SO_3$	5,01°	6,86°.

Man muss bemerken, dass, während das Protohydrat des schwefelsauren Kupferoxyds sich mit nur 4 At. Wasser verbindet, das schwefelsaure Kupferoxyd-Kali dagegen 6 At. aufnimmt; die gewöhnliche Vergleichung kann daher zwischen diesen beiden Salzen nicht angestellt werden.

Die wichtigsten der in dieser Abhandlung aufgeführten Resultate meiner Untersuchungen sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

1) Wärme, welche durch Aequivalente der krystallisirten Salze bei ihrer Auflösung in Wasser absorbirt wird.

Schwefelsaure	Magnesia	$7H_2O$	0,92°
schwefelsaures	Zinkoxyd		1,00°
— —	Eisenoxydul		1,06°
— —	Kupferoxyd	$5H_2O$	0,67°
— —	Manganoxydul		0,12°
— —	Magnesia-Kali	$6H_2O$	2,30°
— —	Magnesia-Ammoniak		2,24°
— —	Manganoxydul-Ammoniak		2,24°
— —	Eisenoxydul-Ammoniak		2,27°
— —	Eisenoxydul-Kali		2,47°
— —	Zinkoxyd-Kali		2,60°
— —	Kupferoxyd-Ammoniak		2,63°
— —	Zinkoxyd-Ammoniak		2,73°
— —	Kupferoxyd-Kali		3,04°
— —	Natron	$10H_2O$	4,59°
— —	Kali	wasserfrei	1,51°
— —	Ammoniak		0,51°

chromsaures Kali		1,18°
doppelt-chromsaures Kali		3,96°
salpetersaures Kali		3,96°
dreifach-chromsaures Kali		2,28°
doppelt-phosphorsaures Kali	$2 H_2O$	2,24°
doppelt-arseniksaures Kali		2,26°
schwefelsaures Wasser und Kali	wasserfrei	1,95°.

2) Wärme, welche bei der vollkommenen Hydratisirung der wasserfreien Salze sich entwickelt.

Schwefelsaure	Magnesia	5,25°
schwefelsaures	Zinkoxyd	5,17°
— —	Kupferoxyd	4,40°
— —	Manganoxydul	3,34°
— —	Magnesia-Kali	3,90°
— —	Zinkoxyd-Kali	4,30°
— —	Kupferoxyd-Kali	5,01°.

3) Wärme, welche sich entwickelt bei der Vereinigung des ersten Atoms Wasser mit den schwefelsauren Verbindungen der Magnesiafamilie.

Schwefelsaures	Wasser	1,47°
— —	Kupferoxyd	1,47°
— —	Manganoxydul	1,43°
schwefelsaure	Magnesia	1,30°
schwefelsaures	Zinkoxyd	1,71°.

Einfache Verhältnisse sind beobachtet worden zwischen den Quantitäten der durch die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Zinkoxyd entwickelten Wärme, so dass diese zu *einer* Classe zu gehören scheinen, während das schwefelsaure Wasser, Kupferoxyd und Manganoxydul zu einer andern Classe gerechnet werden müssen.

XXIII.

Untersuchungen über das Cer.

Von

R. HERMANN.

Bekanntlich kann man das Ceroxyd von dem Lanthanoxyde durch verdünnte Salpetersäure nur sehr unvollkommen scheiden. Man erhält dabei ein Ceroxyd, welches noch viel Lanthanoxyd enthält, und ein Lanthanoxyd, welchem ausser Ceroxyd auch noch viele andere Basen beigemengt sind. Nachstehend werde ich eine Methode der Trennung des Ceroxyds von dem Lanthanoxyde beschreiben, die vollkommen ausreicht, wenn es sich nur um Darstellung eines chemisch reinen Ceroxyds handelt und wenn es nicht auf einen geringen Verlust von Material ankommt. Zur quantitativen Scheidung des Cers vom Lanthan ist diese Methode aber etwas zu umständlich, weshalb es immer noch wünschenswerth bleibt, dass ein einfacheres Verfahren der Trennung beider Metalloxyde aufgefunden werden möchte.

Reinigung des Ceroxyds.

Zur Darstellung eines chemisch reinen Ceroxyds löse man recht fein pulverisirten Cerit in kochender Salzsäure auf und scheide die in dem Minerale enthaltene Kieselerde auf bekannte Weise ab. Die salzsaure Lösung neutralisire man mit Ammoniak und fälle das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit versetze man mit überschüssigem Aetzammoniak, wodurch man einen sehr voluminösen Niederschlag erhält, welcher das in dem Minerale enthaltene Ceroxydul und Lanthanoxyd, verunreinigt durch Kalk, Magnesia, Thonerde und Manganoxyd, enthält. Diesen Niederschlag löse man in Salpetersäure, verdampfe die Lösung zur Trockne und glühe das Salz aus. Die hierbei zurückbleibenden Oxyde digerire man, nachdem man sie zu einem zarten Pulver zerrieben hat, mit einer sehr verdünnten Salpetersäure (2 Theile concentrirte Säure auf 100 Theile Wasser). Die Säure löst den grössten Theil des Lanthanoxyds und der anderen Basen auf, lässt dagegen den grössten Theil des Ceroxyds, verunreinigt durch

saurem schwefelsaurem Ceroxyd. Hierbei schwillt dieses Salz etwas auf, verliert Wasser, Schwefelsäure und Sauerstoff und verwandelt sich in eine weisse poröse Masse von schwefelsaurem Ceroxydul. In zu starker Glühhitze verliert das schwefelsaure Ceroxydul etwas von seiner Säure und hinterlässt dann beim Auflösen ein weisses Pulver von basischem schwefelsaurem Ceroxydul.

Das neutrale wasserfreie Salz bestand aus:

Ceroxydul	57,390
Schwefelsäure	42,610
	100,000

oder aus:

		in 100 Theilen:
1 $\dot{Ce}$ =	675,00	57,390
1 $\dddot{S}$ =	501,16	42,610
1 $\dot{Ce}\dddot{S}$ =	1176,16	100,000.

Krystallisirtes schwefelsaures Ceroxydul.

Das geglühte schwefelsaure Ceroxydul löst sich leicht in kaltem Wasser auf. In heissem Wasser ist das Salz schwerlöslicher als in kaltem; die beste Methode, das schwefelsaure Ceroxydul krystallisirt zu erhalten, besteht daher darin, geglühtes Salz concentrirt in kaltem Wasser zu lösen und diese Lösung allmählig zu erwärmen. Hierbei krystallisirt wasserhaltiges schwefelsaures Ceroxydul in büschel- und sternförmig gruppirten, geschoben vierseitigen, mit zwei auf den stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Flächen abgestumpften Prismen. So lange die Krystalle von der Flüssigkeit bedeckt bleiben, erscheinen sie stark glänzend, durchsichtig und farblos. Aus der Flüssigkeit genommen, werden sie schnell trübe, undurchsichtig und weiss.

Das Salz bestand aus:

schwefelsaurem Ceroxydul	83,50
Wasser	16,50
	100,00

oder aus:		berechnet:
$\dot{\text{Ce}}\dddot{\text{S}}$	= 1176,16	83,95
$2\,\dot{\text{H}}$	= 224,96	16,05
$\dot{\text{Ce}}\dddot{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}$	= 1401,12	100,00.

Schwefelsaures Ceroxydul-Kali.

Das schwefelsaure Ceroxydul kann sich mit dem schwefelsauren Kali in verschiedenen Verhältnissen vereinigen.

Einfach-schwefelsaures Ceroxydul-Kali

entsteht, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Ceroxydul mit Krystallen von schwefelsaurem Kali in Berührung bringt, und zwar auf die Weise, dass das schwefelsaure Kali stets in grossem Ueberschusse vorhanden ist. Seine Formel ist: $\dot{\text{Ce}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$.

Anderthalb-schwefelsaures Ceroxydul-Kali

bildet sich, wenn man concentrirte Lösungen von 1 Theil schwefelsaurem Ceroxydul und 2 Theilen schwefelsaurem Kali zusammengiesst. Hierbei setzt sich ein weisses Pulver ab, welches bestand aus:

schwefelsaurem Ceroxydul	62,35
- Kali	37,65
	100,00

oder aus:		in 100 Theilen:
$3\,\dot{\text{Ce}}\dddot{\text{S}}$	= 3528,48	61,78
$2\,\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$	= 2182,14	38,22
$3\,\dot{\text{Ce}}\dddot{\text{S}} + 2\,\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}}$	= 5710,62	100,00.

Doppelt-schwefelsaures Ceroxydul-Kali

bildet sich, wenn man die Quantität des schwefelsauren Kali's noch mehr vermindert und concentrirte Lösungen aus gleichen Theilen schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali zusammengiesst. Es entsteht auch hierbei ein weisser pulveriger Niederschlag, der bestand aus:

schwefelsaurem	Ceroxydul	67,78
-	Kali	32,22
		100,00

oder aus:

$2\,\dot{Ce}\dddot{S}$	= 2352,32	68,31
$1\,\dot{K}\dddot{S}$	= 1091,07	31,69
$2\,\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$	= 3443,39	100,00.

Ceroxyd.

Das Ceroxyd erhält man am reinsten, wenn man basisch-schwefelsaures Ceroxyd mit seiner doppelten Menge kohlensaurem Natron mischt, das Gemenge glüht und die Salze auswäscht. Das so dargestellte Ceroxyd hat eine schmuzig-weisse Isabellfarbe. Es löst sich nicht in schwächeren Säuren und wird sogar von concentrirter Schwefelsäure, die doch lanthanhaltiges Ceroxyd so leicht auflöst, nur wenig angegriffen. Zur Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes wurden 100 Theile basisch-schwefelsaures Ceroxyd in Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdampft und das zurückbleibende saure schwefelsaure Ceroxyd geglüht. Das Salz verwandelte sich hierbei in schwefelsaures Ceroxydul und entwickelte 4,159 Theile Sauerstoff. Da die verwendeten 100 Theile basisch-schwefelsaures Ceroxyd 59,04 Theile Ceroxyd enthielten, so folgt, dass das Oxyd zusammengesetzt war aus: 4,159 Sauerstoff und 54,881 Ceroxydul, oder in 100 Theilen aus:

Cer	79,185
Sauerstoff	20,815
	100,000

mithin aus:

2 Ce	= 1150	79,310
3 O	= 300	20,690
$\dddot{Ce}$	= 1450	100,000.

Saures schwefelsaures Ceroxyd.

Basisch-schwefelsaures Ceroxyd löst sich leicht in Schwefelsäure auf zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sehr leicht

saures schwefelsaures Ceroxyd krystallisirt in gleichwinklig sechsseitigen, mit einer senkrecht auf die Axe aufgesetzten Fläche abgestumpften Prismen.

Das Salz bestand aus:

	a)	b)
Ceroxyd	36,36	36,98
Schwefelsäure	38,00	37,11
Wasser	25,64	25,91
	100,00	100,00

oder aus:

		berechnet:
$\dddot{Ce}$	= 1450,00	36,56
$3\dddot{S}$	= 1503,48	37,91
$9\dot{H}$	= 1012,32	25,53
$\dddot{Ce}\dddot{S}_3 + 9\dot{H}$	= 3965,80	100,00.

Beim Erbitzen schwillt das saure schwefelsaure Ceroxyd etwas auf, verliert Wasser, Schwefelsäure und Sauerstoff und verwandelt sich in schwefelsaures Ceroxydul.

Basisch-schwefelsaures Ceroxyd.

Das krystallisirte saure schwefelsaure Ceroxyd kann nicht ohne Zersetzung in Wasser gelöst werden. Die Flüssigkeit wird dabei milchig und setzt basisch-schwefelsaures Ceroxyd ab, während ein Theil des Salzes in der frei gewordenen Schwefelsäure gelöst bleibt. Durch Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich noch ein Theil des gelöst gebliebenen Salzes als basische Verbindung ab; doch ist es nicht möglich, durch blosses Kochen alles Ceroxyd aus der Lösung zu fällen.

Das basische schwefelsaure Ceroxyd erscheint als ein fein vertheilter milchiger Niederschlag, der sich zu einem leicht zusammenbackenden schwefelgelben Pulver vereinigt. Es bestand aus:

Ceroxyd	58,785
Schwefelsäure	27,500
Wasser	13,715
	100,000

oder aus:

		berechnet:
$3\dddot{Ce}$	= 4350,0	59,04
$4\dddot{S}$	= 2004,6	27,21
$9\dot{H}$	= 1012,3	13,75
$\dddot{Ce}_3\dddot{S}_4 + 9\dot{H}$	= 7366,9	100,00.

Wenn man das basisch-schwefelsaure Ceroxyd glüht, so verändert es seine gelbe Farbe in eine schmuzig-weisse. Es verliert dabei keine Schwefelsäure, aber Wasser und 2,1 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff. Wasser löst aus der geglühten Masse schwefelsaures Ceroxydul und lässt $\dddot{Ce}_3\dddot{S}$ ungelöst als ein schmuzig-weisses Pulver.

Schwefelsaures Ceroxyd-Kali.

Wenn man eine Auflösung von saurem schwefelsaurem Ceroxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt, so entsteht ein citronengelber pulveriger Niederschlag. Dieser besteht aus:

					in 100 Theilen
Ceroxyd	27,64		$\dddot{Ce}$	= 1450	28,23
Schwefelsäure	49,15	oder aus:	$5\dddot{S}$	= 2505,8	48,79
Kali	23,21		$2\dot{K}$	= 1179,8	22,98
	100,00		$\dddot{Ce}\dddot{S}_3 + 2\dot{K}\dddot{S}$	= 5135,6	100,00.

Beim Glühen wird das Salz weiss, verliert 11,7 $\frac{0}{0}$ Schwefelsäure und Sauerstoff und verwandelt sich in $\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$.

Cersuperoxydul und Cersuperoxyd.

Ich habe Grund zu vermuthen, dass diese beiden Oxydationsstufen des Cers existiren, muss aber bedauern, dass mich Mangel an Material verhindert hat, ihr Dasein bis zur Evidenz beweisen zu können.

Cersuperoxydul.

Wenn man salpetersaures Ceroxyd glüht, so bleibt ein Oxyd, welches mehr Sauerstoff enthält als $\dddot{Ce}$. Dieses Oxyd

entwickelte nämlich bei seiner Umwandlung zu schwefelsaurem Ceroxydul 8,28§ Sauerstoff. Es bestand also aus:

					in 100 Theilen:
Cer	78,14	oder aus:	3 Ce	= 1725	77,52
Sauerstoff	21,86		5 O	= 500	22,48
	100,00		$\dddot{C}e + \ddot{C}e$	= 2225	100,00.

Cersuperoxyd.

Wenn man das vorstehend erwähnte Cersuperoxydul ($\dddot{C}e + \ddot{C}e$) in Schwefelsäure löst, die Lösung mit 50 Theilen Wasser verdünnt und kocht, so schlägt sich basisch-schwefelsaures Ceroxyd nieder. Setzt man jetzt zu der gekochten Flüssigkeit Aetznatron, so entsteht ein brauner Niederschlag, von dem ich vermuthe, dass er grösstentheils aus Cersuperoxydhydrat besteht. Beim Trocknen dieses Niederschlages bleibt eine dunkelbraune Masse mit glänzendem Bruche, die beim Glühen, ausser Kohlensäure, die das Oxyd aus der Luft angezogen hatte, Wasser und Sauerstoff entwickelt und Cersuperoxydul hinterlässt. 100 Theile des bei 80° R. getrockneten Niederschlages gaben beim Glühen:

Cersuperoxydul	73,75
Sauerstoff	3,40
Kohlensäure	11,59
Wasser	11,26
	100,00.

Nach Abzug der Kohlensäure und des Wassers würde also das Cersuperoxyd zusammengesetzt gewesen sein aus:

Cer	74,10
Sauerstoff	25,90
	100,00

oder aus:

		in 100 Theilen:
Ce	= 575	74,2
2 O	= 200	25,8
$\ddot{C}e$	= 775	100,0.

XXIV.

Ueber die Zusammensetzung des Cerits.

Von

R. HERMANN.

Mit dem Namen Cerit bezeichnet man offenbar zwei ganz verschiedene Mineralien, nämlich das Mineral, in dem Klaproth 34,5 p. C. Kieselerde fand, und das Mineral, in dem Vauquelin und Hisinger 17 — 18 p. C. Kieselerde angeben. Oder sollte man wirklich glauben, dass sich Klaproth um 17 p.C. Kieselerde geirrt oder ein so unreines Mineral untersucht habe, dass jener Ueberschuss von 17 p. C. Kieselerde von beigemengtem Quarz herrührte? Ich bin der entgegengesetzten Meinung und glaube, dass ein ceritähnliches Mineral mit einem Gehalte von 34,5 p. C. Kieselerde existirt, für das ich den ihm schon von Klaproth gegebenen Namen *Ochroït* vorschlage.

Der Ochroït besteht nach Klaproth aus:

Kieselerde	34,50
Ceroxydul Lanthanoxyd?	} 50,75
Eisenoxyd	3,50
Kalk	1,25
Wasser Verlust	} 10,00
	100,00.

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel: $\dot{C}e_3 \dddot{S}i_2 + 3\dot{H}$. Diese giebt nämlich:

		für 100 Theile:
$2\dddot{S}i$	= 1154,62	32,83
$3\dot{C}e$	= 2025,00	57,58
$3\dot{H}$	= 337,4	9,59
$\dot{C}e_3 \dddot{S}i_2 + 3\dot{H}$	= 3517,02	100,00.

Ich komme jetzt zu dem eigentlichen Cerite oder dem Minerale, in welchem Vauquelin und Hisinger 17—18 p.C. Kieselerde fanden. Dasselbe soll bestehen aus:

	Vauquelin:	Hisinger:
Kieselsäure	17	18,00
Ceroxydul / Lanthanoxyd	67	68,59
Kalk	2	1,25
Eisenoxyd	2	2,00
Wasser u. Verlust	12	10,16
	100	100,00.

Wenn man den Cerit nach der gebräuchlichen Methode analysirt, so erhält man in der That ein Resultat, welches mit den vorstehenden Analysen nahe übereinstimmt.

Hundert Theile Cerit hinterliessen beim Lösen in Salzsäure, Verdampfen der Lösung und wiederholtem Auflösen der Salzmasse in angesäuertem Wasser 16,06 p.C. Kieselerde.

Die von der Kieselerde befreite Flüssigkeit gab nach der Saturation mit Ammoniak und Fällen mit bernsteinsaurem Ammoniak 3,53 p.C. $\ddot{F}e$. Die von dem bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gab mit überschüssigem Aetzammoniak 67,16 p.C. geglühten Ammoniakniederschlag.

Die hiervon getrennte Flüssigkeit gab mit kleesaurem Ammoniak 1,59 p.C. Kalk.

Die von dem Kalke befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und die Ammoniaksalze durch Glühen zerstört. Hierbei blieben aber nur Spuren von Magnesia, Mangan und Kupferoxyd zurück.

Auf die angegebene Weise würden also 100 Theile Cerit gegeben haben:

Kieselsäure	16,06
Eisenoxyd	3,53
Ammoniakniederschlag	67,16
Kalk	1,59
Wasser und Verlust	11,66
	100,00.

Nimmt man nun den Ammoniakniederschlag für Ceroxydul und den Verlust für Wasser, so hat man ein Resultat, welches mit dem von den vorstehend genannten Chemikern erhaltenen sehr nahe übereinstimmt. Hierzu habe ich aber, ausserdem,

dass der Ammoniakniederschlag neben Ceroxyd auch noch Lanthanoxyd enthält, noch folgende Bemerkungen zu machen:

1) Obiger Verlust von 11,66 p. C. besteht nicht blos aus Wasser, sondern auch aus *Kohlensäure*, welche bei dem Lösen von Cerit unter Schäumen entweicht und die nicht etwa von beigemengtem kohlensaurem Kalke herrührt, sondern zu der Mischung des Minerals gehört. Die Quantität dieser Kohlensäure ist beträchtlich und beträgt 4,62 p. C. vom Gewichte des Minerals.

2) Der Ammoniakniederschlag besteht nicht blos aus Ceroxyd und Lanthanoxyd, sondern enthält auch noch Thonerde, Kalk, Magnesia und Manganoxyd, von welchen die drei letzteren Basen so innig mit dem Lanthanoxyde verbunden sind, dass sie von demselben nicht durch Fällung mit Aetzammoniak getrennt werden können. Zur Zerlegung des aus dem Cerit erhaltenen Ammoniakniederschlages habe ich folgendes Verfahren befolgt. Man schmolz denselben mit Natronhydrat, wodurch die Thonerde ausgezogen wurde. Die von der Thonerde befreite Masse wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand ausgeglüht und durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure der grösste Theil des Lanthanoxyds, aller Kalk und Magnesia und ein Theil des Ceroxyds und Manganoxyds gelöst. Das Ungelöste bestand grösstentheils aus Ceroxyd, dem aber noch viel Lanthanoxyd und etwas Manganoxyd beigemischt waren. Man löste dieses unreine Ceroxyd in Schwefelsäure, verdünnte die Lösung mit ihrer 50fachen Menge Wasser und erhitzte die Flüssigkeit zum Kochen. Hierbei schied sich der grösste Theil des Ceroxyds in ganz reinem Zustande als basisch-schwefelsaures Ceroxyd ab, das auf Ceroxydul nach der Formel $\dddot{Ce}_3 \dddot{S}_4 + 9\dot{H}$ berechnet wurde. In der Flüssigkeit blieb alles Lanthanoxyd und noch ziemlich viel Ceroxyd gelöst. Man fällte diese Oxyde durch Natronhydrat, löste den Niederschlag in Salpetersäure, glühte die salpetersauren Salze, zog das Lanthanoxyd durch verdünnte Salpetersäure aus und berechnete das ungelöste Cersuperoxydul nach der Formel $\dddot{Ce} + \ddot{Ce}$ auf Ceroxydul. Die zuletzt erhaltene Lösung von salpetersaurem Lanthanoxyd wurde mit der früher erhaltenen vereinigt, beide

zusammen mit Ammoniak so weit versetzt, als diess möglich war, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen, und hierauf Phosphorsäure in geringem Ueberschusse zugefügt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit setzte sich phosphorsaures Lanthanoxyd als weisses Pulver ab; in der sauren Flüssigkeit blieben Kalk, Magnesia, Mangan und eine sehr geringe Menge Lanthanoxyd gelöst, die durch Aetz-Ammoniak als phosphorsaure Salze niedergeschlagen und auf bekannte Weise getrennt wurden. Das, wie eben erwähnt, erzeugte phosphorsaure Lanthanoxyd enthielt noch geringe Mengen Ceroxyd. Man zerlegte dasselbe durch Glühen mit kohlensaurem Natron und wiederholte Auflösung des Oxyds in immer verdünnter angewandter Salpetersäure. Auf diese Weise gaben obige 67,16 Theile Ammoniakniederschlag:

Thonerde	1,68
Ceroxydul	26,55
Lanthanoxyd	33,38
Kalk	1,97
Magnesia	1,25
Manganoxyd	0,27
	65,10.

Als Resultat der Analyse des Cerits erhält man also:

	Kohlensäure	4,62
	Kieselsäure	16,06
	Ceroxydul	26,55
	Lanthanoxyd	33,38
	Wasser	9,10
Unreinigkeiten	Thonerde	1,68
	Eisenoxyd	3,53
	Kalk	3,56
	Manganoxyd	0,27
	Kupferoxyd	Spuren

Hiernach betrachte ich den Cerit als eine Verbindung von Ochroït $= \dot{C}e_3 \overline{\overline{Si}}_2 + 3\dot{H}$ mit dem Minerale, welches man früher für kohlensaures Ceroxydul hielt, welches aber nach neueren Untersuchungen für wasserhaltiges drittel-kohlensaures Lanthanoxyd $= \dot{L}n_3 \ddot{C} + 3\dot{H}$ erkannt worden ist. Hiernach würde die Formel des Cerits sein: $\dot{C}e_3 \overline{\overline{Si}}_2 + \dot{L}n_3 \ddot{C} + 6\dot{H}$.

Diese Formel giebt:

$$\ddot{C} = 275$$
$$2\dddot{Si} = 1154,6$$
$$3\dot{Ce} = 2025,0$$
$$3\dot{Ln} = 2100,0$$
$$6\dot{H} = 674,9$$
$$6229,5,$$

und auf obige 89,71 reines Mineral berechnet:

Kohlensäure	3,96
Kieselsäure	16,62
Ceroxydul	29,16
Lanthanoxyd	30,24
Wasser	9,73
Unreinigkeiten	10,29
	100,00.

XXV.

Untersuchungen über das Lanthan.

Von

R. HERMANN.

Abscheidung und Reinigung des Lanthans.

Man löse Cerit in Salzsäure auf und scheide die Kieselerde auf bekannte Weise ab. Die von der Kieselerde befreite salzsaure Lösung des Cerits saturire man mit Ammoniak und fälle das darin enthaltene Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak. Die hiervon getrennte Flüssigkeit versetze man mit einem Ueberschusse von Aetzammoniak. Hierdurch entsteht ein Niederschlag, der alles in dem Mineral vorhanden gewesene Cer und Lanthan enthält. Man wasche diesen Niederschlag gut aus, löse ihn in Salpetersäure, verdampfe die Lösung zur Trockne und glühe die salpetersauren Salze. Hierbei bleibt ein Gemenge von Ceroxyd und Lanthanoxyd mit verschiedenen anderen Basen zurück. Wenn man dieses Gemenge mit verdünnter Salpetersäure digerirt, so lösen sich Lanthanoxyd, Kalk, Magnesia,

Thonerde und Manganoxyd und ein Theil des Ceroxyds auf, wogegen der grösste Theil des Ceroxyds in Verbindung mit einer nicht unbeträchtlichen Menge Lanthanoxyd ungelöst bleibt. Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Cer habe ich eine Methode mitgetheilt, um das in der verdünnten Salpetersäure ungelöst gebliebene Ceroxyd von dem Lanthanoxyde vollständig zu befreien; hier werde ich mich darauf beschränken, ein Verfahren anzugeben, das von der Salpetersäure gelöste Lanthanoxyd von den dasselbe begleitenden Basen zu reinigen. Zu dem Ende saturire man diese saure salpetersaure Lösung mit Ammoniak, indem man von letzterem so viel zusetzt, als möglich ist, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen; hierauf versetze man die Flüssigkeit mit Phosphorsäure und erwärme sie. Hierbei entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag von phosphorsaurem Lanthanoxyd; in der sauren Flüssigkeit bleiben Thonerde, Kalk, Magnesia und Manganoxyd in Verbindung mit Phosphorsäure gelöst und können durch Zusatz von Ammoniak als phosphorsaure Salze abgeschieden werden. Das phosphorsaure Lanthanoxyd ist jetzt frei von erdigen Beimengungen, doch enthält es noch Ceroxyd. Um es auch von diesem zu befreien, mische man das trockne phosphorsaure Lanthanoxyd mit seiner doppelten Menge kohlensaurem Natron und glühe das Gemisch. Beim Digeriren der geglühten Salzmasse mit Wasser bleibt cerhaltiges Lanthanoxyd ungelöst. Man löse es in 100fach verdünnter Salpetersäure, wobei Ceroxyd ungelöst bleibt. Die filtrirte Lösung verdampfe man zur Trockne, glühe das salpetersaure Salz, löse das Oxyd abermals in verdünnter Salpetersäure und wiederhole dieselben Operationen so oft, als beim Lösen des Lanthanoxyds noch Ceroxyd zurückbleibt. Man erhält endlich ein Lanthanoxyd, in dem Reagentien keine Spur von Ceroxyd mehr nachweisen. Dieses Lanthanoxyd löse man in Schwefelsäure und krystallisire, wobei ein licht rosenrothes, strahlig-gruppirtes, prismatisches Salz von ganz reinem schwefelsaurem Lanthanoxyd entsteht. Von Didym habe ich bei meinen Untersuchungen des Cerits keine Spuren finden können.

Atomgewicht des Lanthans.

Wir besitzen Bestimmungen des Atomgew. des Lanthans von **Rammelsberg**, der dasselbe zu 451,8, und von **Schubin**,

der dasselbe zu 454,8 angiebt. Diese Zahlen sind viel zu niedrig und deuten darauf hin, dass die genannten Chemiker sehr unreine Lanthansalze unter den Händen hatten.

240,22 Theile trocknes schwefelsaures Lanthanoxyd gaben 219,61 Theile geglühten schwefelsauren Baryt. Hiernach beträgt das Atomgew. des Lanthanoxyds 700 und, unter der Voraussetzung, dass das Oxyd 1 At. Sauerstoff enthalte, das des Lanthans 600.

Lanthanoxyd.

Das Lanthan scheint sich mit dem Sauerstoffe nur in einer Proportion zu vereinigen. Lanthanoxyd löst sich in Salzsäure ohne Entwickelung von Chlor auf und erzeugt damit ein Salz, dessen Chlorgehalt dem Sauerstoffgehalte in den Oxyden entspricht, welche durch Glühen von salpetersaurem, kohlensaurem und kleesaurem Lanthanoxyd gebildet werden.

Das Chlorlanthan bestand in 100 Theilen aus:

Lanthan	57,45
Chlor	42,55
	100,00.

Ersetzt man das Chlor durch sein Aeq. Sauerstoff, so erhält man als Zusammensetzung des Oxyds:

Lanthan	57,450
Sauerstoff	9,612
	67,062

und für 100 Theile Oxyd:

Lanthan	85,667
Sauerstoff	14,333
	100,000.

Das Oxyd würde also bestehen aus:

		berechnet:
1 Ln	= 600	85,714
1 O	= 100	14,186
$\dot{L}n$	= 700	100,00.

Das Lanthanoxyd, wie es durch Glühen von salpetersaurem Lanthanoxyd erhalten wird, bildet eine schwammige, seidenglänzende, schmuzig-weisse Masse, die bei dem Zerreiben eine Farbe annimmt, die der des Korkholzes am nächsten kommt.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Lanthanoxyd wie folgt:

Mit Soda lässt sich das Lanthanoxyd nicht zusammenschmelzen. Die Soda geht in die Kohle und lässt das Oxyd als eine schmuzig-weisse Masse zurück.

Von Borax wird das Lanthanoxyd reichlich gelöst. Die Perle erscheint sowohl in der Hitze als auch nach der Abkühlung ganz farblos. Nur wenn das Glas stark mit Lanthanoxyd gesättigt wurde, erscheint die Perle nach der Abkühlung ganz licht rosenroth gefärbt, welche Färbung bemerkbar wird, wenn man die Perle gegen eine weisse Unterlage hält. Das Glas kann nicht trübe geflattert werden. Wenn die Perle in der Hitze gelblich gefärbt erscheint, so ist diess ein Zeichen, dass das Lanthanoxyd noch Ceroxyd enthielt; in diesem Falle wird die Perle auch durch Flattern trübe.

Gegen Phosphorsalz verhält sich das Lanthanoxyd wie gegen Borax.

Von den Mineralsäuren, namentlich von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wird das Lanthanoxyd leicht gelöst und erzeugt damit rosenrothe Salze.

Die Lösungen der Lanthansalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt: Phosphorsäure und Kleesäure und ihre Salze erzeugen weisse, in einem Ueberschusse von Säure sehr wenig lösliche Niederschläge.

Fluornatrium giebt einen weissen flockigen Niederschlag von Fluorlanthan.

Schwefelsaures Kali erzeugt ein weisses, pulverförmiges, schwerlösliches Doppelsalz.

Aetzammoniak giebt weisse, schleimige, durchscheinende Niederschläge von basischen Lanthansalzen.

Fixe ätzende Alkalien erzeugen einen röthlichen Niederschlag von Lanthanoxydhydrat. Dasselbe ist unlöslich in einem Ueberschusse von Aetzalkalien; es zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und wird dadurch weiss. Wenn das Lanthanoxydhydrat an der Luft gelb wird, so enthielt es Ceroxyd, welches diese Farbe annimmt, wenn es sich durch Aufnahme von Kohlensäure zu kohlensaurem Ceroxyd umwandelt; wenn der Niederschlag braun wird, so enthielt das Lanthanoxyd Mangan oder Cersuperoxyd.

Kohlensaure Alkalien geben einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Hydrothionsaure Alkalien verhalten sich wie Aetzalkalien. Sie geben Niederschläge von Lanthanoxydhydrat.

Hydrothionsäure bringt keine Veränderung hervor.

Eben so Galläpfeltinctur.

Blausaures Eisenoxydul-Kali giebt einen weissen Niederschlag.

Zu mehreren Erden und Metalloxyden hat das Lanthanoxyd eine so starke Verwandtschaft, dass es von denselben nur schwierig getrennt werden kann. Diess gilt namentlich von Kalk, Magnesia, Manganoxyd und Ceroxyd. So nimmt das Lanthanoxyd, wenn man es aus einer kalkhaltigen Flüssigkeit durch Aetzammoniak abscheidet, Kalk auf. Auf dieselbe Weise verbindet es sich mit Magnesia und Manganoxyd, ohne dass man diese letzteren Beimengungen durch Zusatz von Salmiak verhindern kann. Auch durch Verbindung mit Säuren und Krystallisiren lassen sich die genannten Basen nicht von den Lanthansalzen trennen, indem sie mit denselben Doppelsalze bilden. Ein besonders bemerkenswerthes Doppelsalz erhält man, wenn man das nach Mosander's Methode dargestellte unreine Lanthanoxyd in Schwefelsäure löst und die Lösung über Schwefelsäure bei niedriger Temperatur verdunsten lässt. Hierbei entsteht ein rosenrothes, octaëdrisches, alaunartig zusammengesetztes Salz, welches hauptsächlich aus schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Ceroxyd besteht, in dem aber ein Theil des Ceroxyds durch Manganoxyd und ein Theil des Lanthans durch Kalk oder Magnesia ersetzt ist. Neben diesem körnig krystallisirten Salze findet man gewöhnlich noch ein strahlig gruppirtes, prismatisches, licht rosenrothes Salz; dieses ist reines schwefelsaures Lanthanoxyd.

Aus diesen Reactionen und dem sonstigen Verhalten des Lanthanoxyds und seiner Salze ergiebt es sich, dass dasselbe auf der Grenze stehe zwischen den Erden und Metalloxyden. Am nächsten kommt es der Yttererde; es bildet den Uebergang zwischen dieser und dem Ceroxydul. Man könnte das Lanthanoxyd, ganz mit demselben Rechte wie die Yttererde, Lanthanerde nennen.

Lanthanoxydhydrat.

Durch Fällen von Lanthansalzen mit fixen ätzenden Alkalien. Röthlicher, schleimiger, durchscheinender Niederschlag, der beim Trocknen dunkler wird. An der Luft zieht das Lanthanoxydhydrat schnell Kohlensäure an und wird dadurch weiss. Die Verbindung scheint aus $\dot{L}n + 2\dot{H}$ zu bestehen, ist jedoch wegen eines unvermeidlichen Kohlensäuregehaltes nicht mit Sicherheit auszumitteln.

Kohlensaures Lanthanoxyd.

Das Lanthanoxyd hat grosse Verwandtschaft zur Kohlensäure und kann sich damit in mannigfaltigen Verhältnissen vereinigen. Ich habe fünfviertel-, einfach- und drittel-kohlensaures Lanthanoxyd beobachtet.

Fünfviertel-kohlensaures Lanthanoxyd entsteht, wenn man die Auflösung eines Lanthansalzes mit anderthalb-kohlensaurem Ammoniak versetzt. Es erscheint als ein zartflockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Nach dem Trocknen an der Luft bei niedriger Temperatur bildet es ein äusserst lockeres, leichtes, schuppig-krystallinisches, seidenglänzendes Pulver. Es bestand aus:

				für 100 Th. ber.:
Lanthanoxyd	67,56	$= 4\dot{L}n$	$= 2800$	67,06
Kohlensäure	32,44	$= 5\ddot{C}$	$= 1375$	32,94
		$\dot{L}n_4\ddot{C}_5$	$= 4175$	100,00.

Das krystallinische Salz enthält Wasser, und zwar in wechselnden Proportionen, nämlich 4 und auch 5 At. Dasselbe gab nämlich 9,55 p. C. und auch 12,09 p. C. Wasser.

Einfach-kohlensaures Lanthanoxyd entsteht durch Fällen von Lanthansalzen mit einfach-kohlensaurem Natron. Weisser flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein etwas zusammenbackendes, abfärbendes, weisses Pulver darstellt, das der Kreide ähnlich ist. Die Verbindung enthält kein chemisch gebundenes Wasser, sondern nur 3 p. C. hygroskopisches Wasser. Sie bestand aus:

				berechnet:
Lanthanoxyd	71,73	oder aus: $\dot{Ln}$	$=700$	71,79
Kohlensäure	28,27	$\ddot{C}$	$=275$	28,21
	100,00	$\dot{Ln}\ddot{C}$	$=975$	100,00.

Drittel-kohlensaures Lanthanoxyd findet sich natürlich in dem Minerale, welches früher für kohlensaures Ceroxydul gehalten wurde und von welchem Mosander nachwies, dass es grösstentheils aus kohlensaurem Lanthanoxyd bestehe und nur Spuren von Ceroxyd enthalte. Dieselbe Verbindung findet sich auch, wie ich später nachweisen werde, im Cerit in Verbindung mit $^2/_3$ kieselsaurem Ceroxydul. Nach Hisinger besteht das natürliche drittel-kohlensaure Lanthanoxyd aus:

				berechnet:
Lanthanoxyd	75,7	mithin aus: $3\dot{Ln}$	$=$ 2100,0	77,42
Kohlensäure	10,8	$1\ddot{C}$	$=$ 275,0	10,13
Wasser	13,5	$3\dot{\bar{H}}$	$=$ 337,4	12,45
	100,00	$\dot{Ln}_3\ddot{C}+3\dot{\bar{H}}$	$=$ 2712,4	100,00.

Phosphorsaures Lanthanoxyd.

Die Lösungen der Lanthansalze geben, mit Phosphorsäure versetzt, einen weissen pulverigen Niederschlag, der nur wenig in der freien Säure löslich ist und zu einem weissen, leicht zusammenbackenden und dann sich rosenroth färbenden Pulver austrocknet.

Das phosphorsaure Lanthanoxyd bestand aus:

				berechnet:
Lanthanoxyd	70,96	oder aus: $3\dot{Ln}$	$=$ 2100,0	70,18
Phosphorsäure	29,04	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	$=$ 892,3	29,82
	100,00	$\dot{Ln}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	$=$ 2992,3	100,00.

Schwefelsaures Lanthanoxyd.

Das Lanthanoxyd löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf. Die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten sternförmig gruppirte nadelförmige Prismen von licht rosenrother Farbe. In schwacher Glühhitze verliert das Salz Wasser, wird undurchsichtig und weiss, ohne zu schmelzen. In starker Glüh-

hitze verliert das Salz einen Theil seiner Säure und hinterlässt beim Lösen in Wasser ein weisses Pulver von $\dot{Ln}_2 \dddot{S}$.

Das wasserfreie schwefelsaure Lanthanoxyd bestand aus:

				berechnet:
Lanthanoxyd	58,28	oder aus: $\dot{Ln}$	700,00	58,28
Schwefelsäure	41,72	$\dddot{S}$	501,16	41,72
	100,00	$\dot{Ln}\dddot{S}$	1201,16	100,00.

Das geglühte wasserfreie schwefelsaure Lanthanoxyd löst sich leicht in Wasser auf, wenn man dasselbe im feinzerriebenen Zustande in kleinen Portionen in kaltes Wasser schüttet und die Flüssigkeit fortwährend umrührt, so dass sich das Salz nicht absetzen kann. Wenn man dagegen Wasser auf geglühtes Salz schüttet, so nimmt dasselbe unter Erhitzung Krystallwasser auf und wird schwer löslich. Eben so ist das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd schwer löslich und bedarf 25 Theile Wasser zur Lösung. Wenn man eine auf die eben angegebene Weise kalt bereitete concentrirte Auflösung von geglühtem schwefelsaurem Lanthanoxyd erwärmt, so scheidet sich, unabhängig von der Verdunstung des Wassers, der grösste Theil des Salzes im krystallisirten Zustande ab.

Das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd bestand aus:

				berechnet:
schwefels. Lanthanoxyd	77,78	oder aus: 1 $\dot{Ln}\dddot{S}$	= 1201,16	78,06
Wasser	22,22	3 $\dot{H}$	= 337,44	21,94
	100,00	$\dot{Ln}\dddot{S} + 3\dot{H}$	= 1538,60	100,00.

Schwefelsaures Lanthanoxyd-Kali.

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Lanthanoxyd-Kali ab. Die Verbindung enthielt nur $1\frac{1}{2}$ p.C. hygroskopischen Wassers. In der Glühhitze kommt das Salz in Fluss und nimmt dabei eine rosenrothe Farbe an. Das schwefelsaure Lanthanoxyd scheint sich, wie das schwefelsaure Ceroxydul, in mehreren Proportionen mit dem schwefelsauren Kali verbinden zu können.

Das wie oben angegeben bereitete Salz schien ein Gemenge von $\dot{Ln}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$ mit $3\dot{Ln}\dddot{S}+2\dot{K}\dddot{S}$ zu sein, denn es bestand aus:

schwefelsaurem Lanthanoxyd		54,65
—	Kali	45,35
		100,00.

Einfach-schwefelsaures Lanthanoxyd-Kali würde dagegen bestehen aus:

			berechnet:
$\dot{Ln}\dddot{S}$	=	1201,16	52,40
$\dot{K}\dddot{S}$	=	1091,07	47,60
$\dot{Ln}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$	=	2292,23	100,00.

Chlorlanthan.

Das Lanthanoxyd löst sich leicht in Salzsäure. Bei der Verdunstung der Lösung über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in dreiseitigen Prismen von rosenrother Farbe. Die Krystalle erscheinen seltener isolirt, gewöhnlich sind sie federartig, auch strahlenförmig gruppirt. Das Salz zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Weingeist auf, dessen Flamme übrigens durch das salzsaure Lanthanoxyd keine Art von Färbung bekommt. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, verliert Salzsäure und hinterlässt ein Gemenge von Chlorlanthan und Chlorlanthan-Lanthanoxyd, welches letztere sich bei der Berührung mit Wasser in basisch-salzsaures Lanthanoxyd umwandelt. Das Chlorlanthan bestand aus:

					berechnet:
Lanthan	57,45	oder aus: Ln	=	600,0	57,54
Chlor	42,55	€l	=	442,6	42,46
	100,00	Ln €l	=	1042,6	100,00.

Das krystallisirte Salz bestand aus:

	a)	b)
Chlorlanthan	66,67	67,1
Wasser	33,33	32,9
	100,00	100,0.

Es scheint also 4 At. Wasser zu enthalten, wiewohl die Rechnung nicht gut mit dem Versuche übereinstimmt, was offenbar seinen Grund hat in der Leichtigkeit, mit der das Salz beim Erhitzen Säure verliert. Die Rechnung giebt:

		berechnet:	
Ln€l	=	1042,6	69,86
$4\dot{H}$	=	449,9	30,14
Ln€l + $4\dot{H}$	=	1492,5	100,00.

Basisch-salzsaures Lanthanoxyd.

Durch Glühen von Chlorlanthan an der Luft und Auswaschen der gebrannten Masse. Weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver. Es bestand aus:

					berechnet:	
Lanthanoxyd	83,00	oder aus:	$3\dot{L}n$	=	2100,0	82,19
Salzsäure	17,00		€l H	=	455,1	17,81
	100,00		$\dot{L}n_3$€lH	=	2555,1	100,00.

Salpetersaures Lanthanoxyd.

Durch Lösen von Lanthanoxyd in Salpetersäure. Schwer krystallisirende, an der Luft zerfliessende, in Weingeist lösliche rosenrothe Salzmasse. Das Salz scheint in Octaëdern zu krystallisiren. Das krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser und bestand aus:

					berechnet:	
Lanthanoxyd	50,9	oder aus:	$\dot{L}n$	=	700,0	50,83
Salpetersäure	49,1		$\dddot{\ddot{N}}$	=	677,0	49,17
	100,0		$\dot{L}n\,\dddot{\ddot{N}}$	=	1377,0	100,00.

Kleesaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen von Lanthansalzen mit kleesaurem Ammoniak. Weisses Pulver. Das bei 40° R. getrocknete Salz hinterliess nach dem Glühen 47,50 p. C. Lanthanoxyd. Es bestand also aus:

			berechnet:
$\dot{L}n$	=	700,0	47,01
ϴ	=	451,6	52,99
$3\dot{H}$	=	337,4	
		1489,0	100,00.

XXVI.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Von

LEWY aus Copenhagen.

(Compt. rend. T. XVII. No. 6.)

Wenn ich die Resultate dieser meiner Untersuchung eine ziemlich lange Zeit zurückgehalten habe, so war die Entfernung zwischen den verschiedenen Puncten, an welchen die Luft untersucht worden ist, die einzige Ursache davon, und ich wage es zu hoffen, dass man diese Verzögerung entschuldigen wird, zumal da eben sie mich in den Stand gesetzt hat, Resultate zu liefern, welche mir der Aufmerksamkeit sehr würdig scheinen und wenigstens meinen Eifer in der Ausführung dieser Untersuchung beurkunden werden.

Alle Analysen sind nach der neuen Methode ausgeführt worden, welche Dumas und Boussingault bei ihrer grossen Untersuchung über die Luft in Anwendung gebracht haben.

1. Analysen der Luft bei Copenhagen.

Ich habe es der Gefälligkeit des Herrn Oerstedt zu verdanken, dass ich die erste Reihe meiner Versuche in dem physikalischen Cabinet der polytechnischen Schule zu Copenhagen habe ausführen können. Es möge mir erlaubt sein, hier der Güte dankbar zu erwähnen, womit derselbe alle die zur Ausführung meiner Analysen nothwendigen Instrumente zu meiner Verfügung stellte.

Um den Ballon und die kupferne Röhre zu wägen, habe ich mich einer von Repsold verfertigten Wage bedient, welche gegen 1 Milligr. noch sehr empfindlich war. Nach dem Rathe des Herrn Dumas hatte ich um diese Wage einen Schrank machen lassen, der mit Bleiplatten ausgelegt war, um den Ballon auf diese Art mit grösserer Genauigkeit wägen zu können; in diesem Schrank befand sich ein ausserordentlich empfindliches, von Danger construirtes Thermometer, und ausserdem ein August'sches Psychrometer, um die Veränderungen in dem hygrometrischen Zustande der Atmosphäre während der Wägungen des

Ballons beobachten zu können. Das Barometer, dessen ich mich bediente, war das des Observatoriums in Copenhagen, verfertigt von Butzengeiger; für die Wägung der beiden kleinen Röhren mit angesäuertem Bimsstein habe ich mich einer sehr empfindlichen Wage von Trougthon bedient; endlich habe ich es nie unterlassen, den luftleeren Raum im Ballon auf denselben Grad zu bringen, sowohl vor dem Anfange als nach der Beendigung des Versuches.

Ich hatte von Paris einen zur Wägung des Stickstoffes bestimmten und mit Wasser ausgemessenen Ballon mitgebracht; seine Capacität betrug 15582 Cubikcentimeter; das Volumen des Ballons, wenn man dasselbe nach der äussern Fläche berechnete, war = 15902 Cubikcentimeter. Dieses also war das Luftvolumen, welches bei den Wägungen von dem Ballon eingenommen wurde.

Um mich zu überzeugen, dass der Apparat bei der Analyse luftleer war, brachte ich an beiden Enden einen Hahn an; der eine war verschlossen und der andere stand mit der Luftpumpe in Verbindung; ich fing erst den Versuch an, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der Apparat sich vollkommen luftleer hielt.

Alle Analysen der Luft bei Copenhagen sind mit wenigstens 23 Gr. Luft gemacht worden, und die Dauer der Analyse betrug drei bis vier Stunden. Die Wägungen wurden in folgender Ordnung vorgenommen. Bevor der Versuch angefangen wurde, wurden die beiden kleinen Röhren mit angesäuertem Bimsstein und die kupferne Röhre luftleer gewogen; wenn der Versuch beendigt war, so waren 5 Wägungen gemacht worden:

1) Die beiden kleinen Röhren mit eingesäuertem Bimsstein;
2) der Ballon, mit Stickstoff angefüllt;
3) der Ballon, frei von Stickstoff;
4) die kupferne Röhre, mit Stickstoff gefüllt;
5) die kupferne Röhre, luftleer.

Bei der Bestimmung des Stickstoffes habe ich immer die sich auf die einzelnen auf einander folgenden Wägungen des vollen oder leeren Ballons beziehenden Correctionen vorgenommen. Das äussere Volumen des bei den Versuchen angewandten Ballons betrug 15902 Cubikcentimeter; folglich wird die

Correction für das Gewicht des Stickstoffes in Folge des Druckes (abgesehen von der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit) sein: für eine Veränderung von $^1/_{10}$° in der Temperatur ± 0,0075 Gr. und für eine Veränderung von $^1/_{10}$ Millim. im Luftdrucke ± 0,0027 Gr.

Um den hygrometrischen Stand der Luft während der Wägungen des mit Stickstoff angefüllten Ballons und des leeren Ballons zu erfahren, bediente ich mich des Psychrometers von August; aber da ich im Winter und bei sehr niedrigen Temperaturen operirte, so stieg dasselbe nicht über 2 oder 3 Zehntheile eines Grades. Diese Correction war also unwesentlich, und ich habe in der Rechnung nicht auf dieselbe Rücksicht genommen.

Meine Resultate stimmen vollkommen mit denjenigen überein, welche Dumas und Boussingault bei der Untersuchung der Pariser Luft und der am Faulhorn gesammelten Luft gefunden haben, und endlich auch mit denjenigen, welche Stas zu Brüssel, Marignac in Genf, Brunner in Bern und Verver in Gröningen erhalten haben.

Die folgende Tabelle wird keinen Zweifel hierüber übrig lassen.

Ort.	Mittelmenge des Sauerstoffes u. des Stickstoffes in 1000 Th. Luft dem Gewichte nach.	
	Sauerstoff.	Stickstoff.
Paris	230,0	770,0
Brüssel	230,6	769,4
Genf	229,8	770,2
Bern	229,5	770,5
Faulhorn	229,7	770,3
Gröningen	229,9	770,1
Copenhagen	230,1	769,9

Da alle diese Analysen zu verschiedenen Zeiten und unter den verschiedensten Umständen ausgeführt worden sind, im Sommer und im Winter, bei schönem Wetter, bei Regen, Schnee u. s. w., so muss man also aus denselben abnehmen, dass die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an diesen verschie-

denen Orten sehr nahe eine und dieselbe ist; indessen muss man doch bemerken, dass der Unterschied zwischen der angeführten Zusammensetzung der Luft bei Brüssel zum Beispiel und derjenigen vom Faulhorn nicht in der angewandten Methode seinen Grund haben kann; denn diese, da sie genau ist, würde eine solche Differenz nicht verursachen können.

2. *Analysen der Luft der Nordsee.*

Als ich von Paris am 31. Juli 1841 abreiste, nahm ich 4 grosse Ballons, jeden zu 20 bis 25 Liter Capacität, mit mir; diese Ballons waren auf dieselbe Art verschlossen wie diejenigen, welche einige Tage vorher nach der Schweiz geschickt waren und deren Beschreibung man in der Abhandlung von Dumas und Boussingault *) findet. Diese Ballons waren bis ungefähr zu 0,005 M. am Tage meiner Abreise luftleer gemacht worden.

Ich schiffte mich bei Havre ein und langte nach einigen Tagen in Copenhagen an. Ich führte gleichfalls von Paris aus Quecksilber und eine Barometerröhre mit mir, mit einem Worte, Alles, was nothwendig war, um den luftleeren Raum der Ballons zu bestimmen und zu untersuchen, bevor die Luft in dieselben hineingelassen wurde; aber ich war genöthigt, auf diese nähere Bestimmung Verzicht zu leisten, weil das Schwanken des Schiffes zu stark war.

Da es passend war, die Ballons in dem Augenblicke zu füllen, wo ich auf's offene Meer gekommen und möglichst weit von den Küsten entfernt war, so wurde doch nur der erste Ballon am 2. August gefüllt; ich machte diese Operation selbst, obgleich ich schon sehr an der Seekrankheit litt; ich nahm Rücksicht hierbei auf den Barometer- und Thermometerstand. Die Breite und Länge wurden mir von dem Schiffscapitän angegeben.

Da meine Krankheit mich hinderte, die drei anderen Ballons selbst zu füllen, so hatte der Lieutenant des Schiffes, welcher mich auch bei den ersteren Operationen unterstützt hatte, die Gefälligkeit, die Besorgung zu übernehmen.

---

*) *Recherches sur la veritable composition de l'air atmosphérique, par* D u m a s *et* B o u s s i n g a u l t. *(Annal. de Ch. et de Phys., 3. Sér. T. III. p. 292.)*

Kurze Zeit nach meiner Ankunft in Copenhagen und nachdem alle zur Analyse nothwendigen Vorrichtungen getroffen waren, wurde die Zusammensetzung der in den Ballons enthaltenen Luft bestimmt. Durch die Fürsorge des Herrn Garlieb, Etatsrath und Deputirten in der königlichen General-Zollkammer, wurde die Kiste mit denselben, so wie die anderen Kisten, welche die Apparate, die ich von Paris mitgebracht hatte, enthielten, mir ungeöffnet überliefert.

Es wurde eine Analyse mit jedem der vier Ballons gemacht, und alle wurden auf dieselbe Weise ausgeführt wie die Analysen der Luft bei Copenhagen; der Ballon wurde mittelst einer gebogenen Röhre und zweier Kautschuk-Röhren mit dem Hahne des Apparates verbunden und die Analyse erst begonnen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass der ganze Apparat sich luftleer hielte.

Als Mittel der vier Versuche wurde gefunden:

	In 1000 Th. der Luft.
Sauerstoff	226,0
Stickstoff	774,0
	1000,0

für die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, welche im Monate August des Jahres 1841 auf der Nordsee war aufgefangen worden.

Die Seeluft enthielt also 22,6 p.C. Sauerstoff, während, wie wir gesehen haben, die Landluft 23 p.C. enthielt, eine bedeutende Differenz, welche man nicht der bei der Ausführung des Versuches befolgten Methode zuschreiben kann, denn man müsste dann bei der Wägung des Sauerstoffes einen Fehler von 0,060 Gr. und bei derjenigen des Stickstoffes von 0,200 Gr. voraussetzen, und sicherlich ist es unmöglich, dass ein so bedeutender Fehler könnte begangen sein. Dieser Unterschied muss also nothwendig einem wirklichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Seeluft und der Landluft entsprechen; man würde nicht wohl etwas Anderes annehmen können, denn wenn man auch vermuthen wollte, dass die Ballons nicht vollkommen luftdicht sich gehalten hätten, so könnte man es doch nicht für möglich halten, dass sie alle sich auf gleiche Weise verhalten hätten. Dieser Unterschied kann also nicht durch irgend einen Fehler beim Versuche veranlasst worden sein.

Man wird sich diesen Unterschied leicht erklären, wenn man bedenkt, dass das Meerwasser, so wie das der Flüsse, Luft in sich aufgelöst enthält, dass das Sauerstoffgas weit auflöslicher ist als das Stickstoffgas, endlich dass alle Thiere, welche die Meere bevölkern, zu ihrer Respiration Sauerstoff bedürfen, und dass in dem Maasse, wie diese Thiere den Sauerstoff zu sich nehmen, welcher aufgelöst war, die Oberfläche des Meeres, in Berührung mit der Atmosphäre, wiederum aus derselben eine neue Quantität Sauerstoff absorbiren wird u. s. w.

Man kann fragen, ob diese Zusammensetzung für die Seeluft constant sei, ob nicht vielleicht gewisse Zonen der Atmosphäre, ob die verschiedenen Jahreszeiten nicht einen Einfluss auf die Zusammensetzung ausüben; diess ist es, was wir jetzt sogleich untersuchen wollen.

Nachdem ich diese sehr merkwürdigen Resultate bei meinen Analysen gefunden und dieselben der französischen Academie mitgetheilt hatte, wurde ich von dieser aufgefordert, einige Analysen der Seeluft zu machen, welche an einem Tage gesammelt worden wäre, an welchem es sehr stark wehte, und überhaupt meine Analysen der Seeluft nochmals sorgfältig zu wiederholen.

3. *Analysen der Luft bei Helsingör.*

Da Copenhagen nicht günstig gelegen ist, um die Seeluft sich rein zu verschaffen, so begab ich mich nach Helsingör, um die Luft bei einem heftigen Seewinde aufzufangen. Helsingör liegt bekanntlich am Eingange des Sundes, und die Luft wurde auf der Festung Kronburg eingesammelt, welche, so zu sagen, im Meere selbst liegt. Mein Freund, Hr. Schierbeck, königlicher Marineofficier, hat die Güte gehabt, mir bei dieser Operation behülflich zu sein. Nachdem wir den leeren Raum der Ballons untersucht hatten, füllten wir alle am 18. Februar, 9 U. 30 M. Morgens, bei einer sehr starken Brise aus Nordost, also vom Meere her.

Als das Mittel aus drei Analysen erhielten wir:

	In 1000 Th. d. Luft.
Sauerstoff	230,37
Stickstoff	769,63
	1000,00

für die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft bei Helsingör im Monat Februar 1842. Diese Resultate stimmen nicht mit den bei der Analyse der Seeluft erhaltenen überein, aber sie sind genau dieselben, welche ich bei meiner Untersuchung der Zusammensetzung der Luft bei Copenhagen gefunden habe.

4. *Neue Analysen der Seeluft.*

Als ich im Monate Mai von Copenhagen abreiste, um nach Frankreich zurückzukehren, hatte ich vorher alle nöthigen Vorkehrungen getroffen, um von Neuem die Luft auf der Nordsee während meiner Ueberfahrt nach Havre aufzusammeln.

Auf meine Bitte hatte Herr Dumas mir vor meiner Abreise noch zwei Kisten, welche sechs Ballons von sehr grosser Capacität enthielten, zukommen lassen; ich war also ausgerüstet mit 10 grossen Ballons, um so eine sehr grosse Menge der atmosphärischen Luft auffangen zu können. Sie waren alle in Copenhagen vor meiner Abreise luftleer gemacht worden, und ich hatte mich vorläufig überzeugt, dass sie mehrere Tage hindurch vollkommen luftleer sich hielten.

Glücklicher als bei meiner frühern Reise, konnte ich diessmal alle Ballons selbst füllen. Da der Capitän des Schiffes die Gefälligkeit hatte, die Kisten während der ganzen Ueberfahrt auf dem Verdeck zu lassen, so wurde die Arbeit mir um so leichter.

Die Luft wurde eingesammelt in der Richtung des Windes und ungefähr 5 Meter über dem Niveau des Meeres. Der Barometer- und Thermometerstand konnte diessmal nicht beobachtet werden, weil diese Instrumente in einem schlechten Zustande sich befanden.

Nach meiner Ankunft in Havre brachte ich die Kisten nach Paris, nachdem ich durch die Vermittelung des Herrn Dunitzfelt, dänischen Consuls in Havre, erlangt hatte, dass sie auf dem Zollamte nicht geöffnet wurden.

Ich habe alle folgenden Analysen in dem Laboratorio des Hrn. Dumas ausgeführt, unter seinen Augen und unterstützt durch seinen wohlwollenden Rath.

Als Mittel aus fünf Analysen erhielt ich:

	In 1000 Th. d. Luft.
Sauerstoff	231,16
Stickstoff	768,84
	1000,00

für die Zusammensetzung dieser im Monate Mai auf der Nordsee eingesammelten Luft, während ich als Mittel der Analysen derselben, aber im Monat August gesammelten Luft 226,0 Sauerstoff in 1000 Th. der Luft gefunden hatte, also bedeutend verschieden von den jetzt erhaltenen Resultaten. Woher kommt diese Veränderung in dem Zustande der Atmosphäre? Hängt dieselbe mit den zwei verschiedenen Jahreszeiten zusammen, in welchen die Luft eingesammelt wurde? oder beruht diese Differenz auf irgend einer andern Ursache, welche man bis jetzt nicht im Stande ist, zu erklären, weil die Zahl der Versuche, welche bis jetzt gemacht worden sind, zu gering ist?

Wir wollen ferner bemerken, dass diese letztere Luft merklich reicher an Sauerstoff ist als die Landluft, und dass die am 24. Mai um 8 Uhr Morgens aufgefangene Luft merklich reicher an Sauerstoff war als die um 4 Uhr Abends an demselben Tage eingesammelte Luft; aber man muss auch bedenken, dass ein Unterschied in dem Zustande der Atmosphäre eintrat, da in diesem Zwischenraume ein Sturm gewüthet hatte, dass eine sehr grosse Menge Regen gefallen war und dass die Richtung des Windes sich geändert hatte; es scheint mir daher, dass diese Differenz sehr leicht zu erklären ist, denn es ist bekannt, dass das Wasser, und folglich hier der Regen, mit weit grösserer Leichtigkeit das Sauerstoffgas auflöst als das Stickstoffgas, woher es sich begreifen lässt, dass nach einem Unwetter die Sauerstoffmenge merklich abnehmen könne, obgleich man bis jetzt dieses noch nicht beobachtet hat. Was die anderen Versuche betrifft, so stimmen sie ziemlich unter sich überein, wie man diess übrigens leichter übersehen kann, wenn man die am Ende dieser Abhandlung abgedruckten Tabellen untersucht.

Ich bin dessenungeachtet geneigt, der folgenden Ursache mehr Einfluss zuzuschreiben als derjenigen, welche diese Variationen allein von der Einwirkung des Regenwassers abhängig machen sollte.

Man weiss nämlich jetzt durch die Versuche des Herrn Morren *), dass das Wasser der Fischteiche sehr beträchtliche Quantitäten von Sauerstoffgas enthalten kann, was auf einer Eigenthümlichkeit beruht, die man bisher noch nicht gekannt hat, nämlich darauf, dass gewisse kleine Thiere im Stande sind, die Kohlensäure zu zersetzen und das Sauerstoffgas frei zu machen. Diese Zersetzung geht unter dem Einflusse des Lichtes vor sich, und sie erfordert folglich die drei gleichzeitigen Bedingungen:

1) die Gegenwart der Kohlensäure;

2) diejenige der kleinen Thierchen;

3) das Hinzukommen des Lichtes.

Man weiss ferner, dass die Thiere dieser Ordnung plötzlich in unglaublichen Massen über grosse Strecken des Meeres verbreitet erscheinen und verschwinden.

Durch ihre Gegenwart und unter den günstigen Bedingungen kann das Meer der Sitz einer beträchtlichen Sauerstoffgasentwickelung werden.

Bei der Abwesenheit dieser kleinen Thierchen haben die Thiere, welche auf Kosten des im Meerwasser aufgelösten Sauerstoffes leben, einen entgegengesetzten Einfluss, und das mehr oder weniger seines Sauerstoffes beraubte Meerwasser wird bald der Sitz einer Absorption, welche die Sauerstoffmenge der die Oberfläche des Meeres berührenden Luft zu vermindern strebt.

Wenn man die grosse Masse des Meerwassers bedenkt, so muss man erwarten, dass solche Phänomene einen gleichmässigen Einfluss auf dasselbe haben und sich nicht so variirend zeigen, noch auch geeignet sein werden, die Ursache abzugeben des Unterschiedes in der Zusammensetzung der Luft, welchen wir mit Hülfe unserer Instrumente finden, als wenn es sich um eine begrenzte Wassermasse handelte, z. B. um die eines Fischteiches.

---

*) Ueber den Einfluss, welchen das Licht und die organische grüne, oft in stehenden Gewässern enthaltene Substanz auf die Qualität und die Quantität der Gase ausüben, welche diese Gewässer enthalten, von Morren. *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Série. T. I. p. 466.*

Es wird also von einem grossen Interesse sein, an einem günstigen Orte die Analyse der in dem Meerwasser enthaltenen Luft zu verschiedenen Zeiten des Jahres vorzunehmen, indem man die Versuche verbindet mit mikroskopischen Beobachtungen, um die organische Constitution des zu untersuchenden Wassers aufzuklären.

Alles spricht dafür, dass man in dieser Luft Variationen finden wird. Diese werden wegen der Massen langsam vor sich gehen. Man kann also erwarten, die Luft an der Oberfläche Veränderungen in der Zusammensetzung darbieten zu sehen, welche sich beziehen auf die meteorologischen und organischen Umstände, die man in dem Augenblicke des Versuches beobachtet.

Die gegenwärtige Zusammensetzung der an der Oberfläche des Meeres befindlichen Luft wird also die Folge eines frühern Zustandes sein, welcher mehr oder weniger weit zurückgehen kann und dessen Grenzen nicht anders als durch den Versuch festgestellt werden können.

Tabelle über die mit der Luft bei Copenhagen ausgeführten Analysen.

Tage.	Barometer.	Thermometer.	Winde.	Zustand des Himmels.	Sauerstoff in 1000Th. trockner Luft.
17. November 1841	0,7498M.	—6,8°	ONO.	Schnee	230,2
30. November 1841	0,7414 -	+ 8,0°	S.	bedeckt	230,3
12. Dec. 1841	0,7480 -	5,0°	SO.	schön	229,8
15. - -	0,7576 -	4,5°	OSO.	schön	230,1
22. - -	0,7504 -	1,5°	Windstille	Schnee	230,4
				Mittel:	230,16.

Atmosphärische Luft bei Helsingör.

Tag.	Barometer.	Thermometer.	Wind.	Zustand des Himmels.	Mittel an Sauerstoff in 1000Th. trockner Luft, aus drei Analysen.
18. Februar 1842	0,7670M.	4,0°	NO.	bedeckt	230,37.

Tabelle über die mit der atmosphärischen Luft der Nordsee ausgeführten Analysen.

Tage.	Stunden.	Barometer.	Thermometer.	Winde.	Zustand des Himmels.	Nördliche Breiten.	Längen v. Paris.	Abstand von den Küsten.	Sauerstoff in 1000 Th. trockner Luft.
2. Aug. 1841	1 U. 15 M. nach Mittag	0,7375 M.	17,0°	ONO.	bedeckt	52° 36′	0° 58′	18 Lieues	226,2
3. — —	1 U. 15 M. nach Mitternacht	0,7335 -	16,0°	NO.	schön	54° 15′	2° 7′	30 - -	225,8
3. — —	10 U. 45 M. Morgens	0,7330 -	16,5°	N.	schön	55° 30′	3° 10′	34 - -	226,1
4. — —	8 U. 30 M. Morgens	0,7285 -	16,0°	S.	schön	57° 46′	8° 22′	4 - -	225,9
22. Mai 1842	9 U. 30 M. Morgens			SO.	bedeckt	57° 50′	8° 28′	4 - -	230,9
22. — —	6 U. 45 M. Abends			S.	schön	57° 4′	3° 10′	27 - -	231,2
23. — —	1 U. 0 M. nach Mittag			SO.	bedeckt	54° 30′	2° 40′	28 - -	231,0
24. — —	8 U. 0 M. Morgens			SW.	bedeckt	52° 41′	1° 07′	15 - -	232,3
24. — —	4 U. 0 M. n. Mittag			OSO.	bedeckt	52° 6′	0° 40′	15 - -	230,4

5. *Analyse der auf Guadeloupe gesammelten Luft.*

Die Academie der Wissenschaften hat nicht allein Versuche über die atmosphärische Luft von Europa ausführen lassen, sie hat auch erfahren wollen, ob die fern von hier, unter der tropischen Zone zum Beispiel, gesammelte Luft nicht grössere Variationen darböte als die Luft von den schon angeführten Orten; sie trug daher Hrn. C. Deville, Civilingenieur und Eleven der *École des Mines*, auf, während seines Aufenthaltes auf Guadeloupe die Luft einzusammeln. Herr Deville ist bemüht gewesen, diese Operation mit der grössten Sorgfalt auszuführen, und er hat nichts vernachlässigt zu Erlangung eines vollkommenen Resultates der Untersuchung.

Es waren von Paris 12 Ballons von sehr grosser Capacität dorthin geschickt worden, nachdem sie vorher luftleer gemacht worden waren; man hatte sich überzeugt, dass sie während einer sehr langen Zeit luftleer blieben, und zur Erhöhung der Sicherheit hatte man die Vorsicht beobachtet, jeden Ballon mit einer Hülle von Kautschuk zu überziehen, welche mit einer Flüssigkeit angefüllt war, so dass, wenn die Ballons nicht luftleer blieben, die Flüssigkeit nothwendig in den Ballon eintreten musste und auf diese Art den Operateur davon benachrichtigen konnte; dieses war in der That mit drei Ballons der Fall. Die anderen Ballons waren luftleer geblieben.

Folgendes sind die Details, welche Deville über die Methode, welche er befolgte, gegeben hat, so wie über die Umstände, unter welchen er diese Luft einsammelte.

Im Canal wurde den 20. und 21. November die Luft nach einer Reihe von schönen und trocknen Tagen eingesammelt; an derselben Localität wurde am 23. und 24. die Luft nach einigen Tagen mit Windstössen aus Nordwest aufgefangen.

Man muss bemerken, dass die Temperatur und der Barometerstand bedeutend niedriger an den ersteren Tagen waren als an den letzteren.

Die Luft, welche am 29. und 30. November bei der Pflanzung *Pérou*, im Bezirk von *Petit Bourg*, gesammelt wurde,

war von einem hohen, gebirgigen und vulcanischen Puncte der Insel Guadeloupe, im Gegensatz zu derjenigen, welche vorher in der Gegend des Canals von *Grande-Terre* in einem beinahe ebenen, leicht hügligen und kalkigen Lande war aufgefangen worden.

Die Luft, welche den 27. und 28. November in den *Palétuviers* des Flusses *Salée* eingesammelt wurde, bietet das Extrem der Veränderung dar, welche die Luft in Folge der Aushauchungen der Pflanzen wird erleiden können.

Folgendes sind die Namen der Pflanzen, welche den Punct umgaben, wo wir die Luft auffingen. Diese Note hat mir der Hr. Capitain gegeben.

Gemeiner Wurzelträger, *Rhizophora mangle (L.)*;
weisser Wurzelträger, *Avicennia nitida? (L.)*;
Acrostichum aureum (L.);
Ecastophyllum monetaria (De C.);
mehrere Arten von *Scirpus* und von *Gramineen*.

Endlich am 2. December Morgens sammelte man bei ruhigem Wetter die Luft ein, auf einer Terrasse, in einer Höhe von ungefähr 15 Metern, in der Stadt *Pointe-à-Pitre*, in sehr geringer Entfernung vom Meere.

Hr. Deville fügt hinzu, dass alle diese Einsammlungen der Luft grossentheils mit Hülfe des Hrn. Capitaine, Pharmaceuten in *Pointe-à-Pitre*, ausgeführt wurden.

Durch einen glücklichen Zufall wurde die Luft in der Umgegend von *Pointe-à-Pitre*, kurze Zeit vor dem traurigen Ereigniss aufgefangen, welches diese Stadt zerstört und so viel Unglück verursacht hat.

Wir haben also ein doppeltes Interesse, die Zusammensezzung der Luft von dieser Localität mit grosser Sorgfalt zu studiren:

1) weil der Ort mitten in dem weiten Meere belegen war, dessen Einfluss sich fühlbar machen musste;

2) weil es ein vulcanisches Land war, wo wir also der besondern Natur dieser Formation eigenthümliche Resultate finden konnten.

Bei allen diesen Versuchen habe ich beständig die Kohlensäure bestimmt, und in mehreren Fällen habe ich in derselben wahrhaft überraschende Quantitäten gefunden. Ich habe auch versucht, in einigen den Kohlenwasserstoff zu bestimmen; aber da die Menge der Luft, mit welcher ich operirte, nicht sehr gross war, und da man nach den Versuchen von Boussingault weiss, dass die Luft im Allgemeinen nicht mehr als 0,0001 ungefähr an Kohlenwasserstoff enthält, so ist es auch nicht zu verwundern, dass ich nichts gefunden habe, und man hätte diess beinahe vorhersagen können.

Hier folgt nun die Tabelle über meine Versuche mit den verschiedenen Luftproben.

Tabelle über die Analysen der atmosphärischen Luft von Guadeloupe.

Ort.	Tage (1849).	Stunden.	Barometer.	Thermometer.	Wind.	Zustand des Himmels.	Kohlensäure in 1000 Th. rockner Luft.	Sauerstoff in 1000 Th. trockner Luft.	Stickstoff in 1000 Th. der trocknen Luft.	Kohlenwasserst. in 1000 Th. d. trock. Luft.	Verhältnisse d. Sauerstoffes zum Stickstoffe, abgesehen v. der Kohlensäure. Sauerstoff in 1000 Th. d. trockn. Luft.	Stickstoff in 1000 Th. d. trockn. Luft.
Petit-Canal	20. Nov.	0 U. 30 M. nach Mittag	0,7639 M.	28,9°	WNW.	heiter	22,2	225,3	752,5	. .	230,4	769,6
id.	. . .	. . . .	. . .	. .	. . .	. . .	22,0	225,1	752,9	. .	230,2	769,8
id.	21. Nov.	0 U. 30 M. n. Mittern.	0,7632 M.	24,8°	. . .	sehr schön	2,2	230,0	767,8	. .	230,5	769,5
id.	23. -	0 - 45 - n. Mittag	0,7628 -	27,3°	NW.	bedeckt	7,8	229,5	762,7	. .	231,4	768,6
id.	23. -	11 - 45 - Abends	0,7618 -	24,4°	Windstille	heiter	13,6	226,2	760,2	. .	228,5	771,5
Palétuviers de la riv. Salée	27. -	2 - 0 - n. Mittag	0,7643 -	29,5°	SW.	. . .	0,4	230,4	769,2	. .	230,4	769,6
id.	28. -	0 - 45 - n. Mittern.	0,7649 -	22,5°	Windstille	sehr schön	1,5	226,3	772,2	. .	226,7	773,3
id.	28. -	. . . .	. . .	. .	. .	. . .	1,4	226,7	771,9	0,0	226,9	773,1
Petit-Bourg	29. -	11 U. 40 M. Abends	0,7645	24,8°	WNW.	sehr schön	6,1	228,6	765,3	0,0	230,0	770,0

Wir wollen jetzt versuchen, einige allgemeine Betrachtungen anzustellen über die Analysen der atmosphärischen Luft von Guadeloupe, welche wir so eben mitgetheilt haben.

Es wird genügen, nur einen Blick auf die vorhergehende Tabelle zu werfen, um sogleich einzusehen, dass es zwei Ursachen zur Veränderung von verschiedener Art giebt, eine, welche die Quantität des Sauerstoffes, eine andere, welche die Menge der Kohlensäure zu modificiren strebt.

Wir finden nämlich, wenn wir absehen von der vorhandenen Kohlensäure und die Zusammensetzung der Luft nur nach dem Verhältnisse vom Sauerstoffe zum Stickstoffe betrachten:

Den 28.	Nov.	226,8	Sauerstoff in 1000 Th. der Luft.
- 23.	-	228,5	- - - - - -
- 29.	-	230,0	- - - - - -
- 20.	-	230,3	- - - - - -
- 27.	-	230,4	- - - - - -
- 21.	-	230,5	- - - - - -
- 23.	-	231,4	- - - - - -

Diess sind also die sieben Analysen der Luft, welche auf einer mitten in dem weiten Meere belegenen Insel aufgefangen wurde, und die uns gewiss eine durch den Einfluss dieses Meeres veränderte Atmosphäre darbieten musste.

Unter diesen sieben Resultaten giebt es zwei, welche weit weniger Sauerstoff angeben als die normale Luft von Paris, und welche hinsichtlich dieses Verhältnisses übereinstimmen mit den Analysen der Luft, welche ich auf meiner Reise nach Copenhagen eingesammelt hatte.

Ein anderes Resultat dagegen bietet uns einen ungewöhnlichen Ueberschuss an Sauerstoff dar. Es ist diess nicht zufällig, noch durch einen Versuchsfehler veranlasst, da wirklich zuweilen die Luft auch nach anderen Versuchen merklich reicher an Sauerstoff sich gezeigt hat, zu Paris nach einigen Analysen des Hrn. Dumas, zu Brüssel nach einigen Analysen von Stas.

Es wäre also lebhaft zu wünschen, dass man sich entschlösse, eine bestimmte Reihe von Beobachtungen über die Zusammensetzung der Luft anzustellen, an bestimmten Tagen und in einem eignen Observatorio. Denn es scheint jetzt ausser Zweifel gesetzt zu sein, dass wir in der Methode das Aeusserste der

Genauigkeit erreicht haben, so dass wir jede Veränderung in dem Sauerstoffgehalte zu bestimmen im Stande sind. — Auf der andern Seite zeigt die Luft von Guadeloupe auffallende Abwechselungen in ihrem Gehalte an Kohlensäure. Wird es wahrscheinlich sein, dass in den vulcanischen Gegenden die Ausdünstungen der Kohlensäure, welche bekanntlich zuweilen in so grosser Menge sich entwickelt, im Stande sein würden, bis zu diesem Grade die Zusammensetzung der Luft zu verändern? Diess sind Fragen, welche sehr würdig sind, den Eifer der Physiker zu erregen, die in der Nähe des Aetna's, des Vesuvs und selbst in den alten vulcanischen Gegenden, wie in der Auvergne und an den Ufern des Rheins, Gelegenheit zu einer baldigen Lösung derselben finden werden. In jedem Falle ist es klar, dass die Menge der Kohlensäure in der Luft von Guadeloupe keineswegs zusammenhängt mit der verminderten Menge des Sauerstoffes; es ist Kohlensäure, welche zur Luft hinzugetreten ist, sei es nun, dass sie von den vulcanischen Aushauchungen herrührt, oder aus irgend einer ganz andern Quelle.

Ich kann also in der völligen Gewissheit schliessen, dass *das in der Luft vorhandene Sauerstoffgas hinsichtlich seiner Menge variirt*, und wenn auch die Veränderung bei der auf den Continenten aufgefangenen Luft sich innerhalb enger Grenzen und etwas unsicher zeigt, so wird dieselbe doch weit grösser und unbestreitbarer bei der auf dem Meere eingesammelten Luft.

XXVII.

Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit dem wasserfreien Ammoniak, oder über das sogenannte Sulfamid.

Von

V. A. JACQUELAIN.

(Ann. de chim. et de phys. T. VIII.)

Schon vor ungefähr 3 Jahren theilte ich dem Hrn. Dumas die Resultate einer Untersuchung mit über die Zusammensetzung des von Rose zuerst beschriebenen Sulfamids; da ich aber immer Misstrauen hege gegen meine Geschicklichkeit, wenn

es sich darum handelt, den Beobachtungen eines verdienstvollen Mannes zu widersprechen, und ausserdem, weil ich wünschte, dass Nachdenken und die Zeit mein Urtheil schärfen und die Methoden bei diesen Untersuchungen vervollkommnen möchten, so habe ich es für zweckmässig gehalten, die Veröffentlichung dieser Untersuchung bis jetzt aufzuschieben.

In dieser Abhandlung werde ich nun zuerst zeigen, dass die unter dem Namen des Sulfamids bekannte Verbindung eine Zusammensetzung hat, deren Formel folgende ist:

$$4SO_3, 3(N_2H_6).$$

Ich werde ferner beweisen, dass, wenn diese Verbindung in Wasser aufgelöst und mit Barytwasser oder Chlorbaryum behandelt wird, eine neue Verbindung sich bildet, welche sich ausdrücken lässt durch die Formel:

$$3(SO_3).(N_2H_6, 2[BaO]).$$

Ich werde endlich die chemische Constitution der angeführten Verbindungen, welche ich jetzt beschreiben will, durch eine aufmerksame Betrachtung der Thatsachen in Klarheit zu bringen suchen.

Uebersicht über die Methode und die Analysen des Hrn. Rose, hinsichtlich der Darstellung und Zusammensetzung des Sulfamids.

Ich will ganz in der Kürze die hauptsächlichsten Details der Operation angeben, wie sie Rose ausgeführt hat, und darauf die Methode beschreiben, welche ich verfolgt habe, um das Sulfamid immer in einem reinen Zustande zu erhalten. Einige Betrachtungen werden dann genügen, um alle Veranlassungen zu Irrthümern darzuthun, welche ich mich bemüht habe, im Verlaufe meiner Versuche sorgfältig zu vermeiden.

„Man bereitet das Sulfat des wasserfreien Ammoniaks leicht, indem man trocknes Ammoniakgas in ein Gefäss, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält, hineinleitet.“

„Um indessen ein Präparat von beständig *gleicher* Zusammensetzung zu erhalten, muss man mehrere Vorsichtsmaassregeln beobachten. Man muss nämlich den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in ein mit Eis oder Schnee umgebenes Gefäss mit weiter Oeffnung hineinleiten; ferner muss man vermeiden, dass die Säure sich in zu grosser Menge an einem Puncte an-

häufe, und endlich das durch Kali getrocknete Ammoniakgas direct und langsam in das Gefäss hineintreten lassen."

„Wenn aber das gebildete Salz, fährt Rose fort, die Säure da, wo sie in einer zu dichten Lage vorhanden ist, umhüllt, dann wird das Ammoniak nicht mehr in die Masse eindringen können."

„Man muss es alsdann in einem Achatmörser so schnell wie möglich sehr fein reiben *), das Ammoniakgas wiederum auf die Masse einwirken lassen und diese von Zeit zu Zeit umschütteln."

„Wenn man nicht schnell genug operirt, absorbirt das Pulver Feuchtigkeit, und wenn das Pulver nicht feucht genug ist, so enthält es immer eine saure schwefelsaure Verbindung, selbst wenn es lange mit Ammoniakgas behandelt worden ist."

Folgendes sind die von Rose über die Zusammensetzung des Sulfamids angestellten Analysen:

0,629 Gr. des ziemlich reinen wasserfreien Sulfats haben gegeben	70,75 p.C.	SO_3
1,333 Gr. des ziemlich reinen wasserfreien Sulfats haben gegeben	69,59 - -	SO_3
1,280 Gr. des weniger reinen wasserfreien Sulfats haben gegeben	73,30 - -	SO_3
1,443 Gr. des Sulfats, welches ein wenig freie Säure enthielt, haben gegeben	29,29 - -	N_2H_6.

Diese Resultate geben zu einigen Bemerkungen Anlass.

Es giebt in der Chemie eine beträchtliche Anzahl von Stoffen, welche allen bisher bekannten Mitteln, sie zum Krystallisiren zu bringen, widerstehen.

Aber in einem solchen Falle halten sich die Chemiker an gewisse Regeln, um zu entscheiden, ob die unkrystallisirbare Verbindung eine chemische Verbindung sei oder nicht. Sie versuchen zuerst, mit der Substanz eine gewisse Anzahl von Reactionen hervorzubringen, und sie untersuchen dann, ob diese letz-

---

*) Diese Masse lässt sich eben so wenig behandeln und ist so schwer pulverisirbar wie die wasserfreie oder geschmolzene Phosphorsäure; man kann demnach nicht wohl an die Möglichkeit glauben, dass das Ammoniak diese Masse völlig durchdringen könne.

teren unter den gegebenen Umständen unveränderlich sind, wenn man die auf verschiedenem Wege dargestellte Substanz denselben Reactionen unterwirft. Endlich, wenn die Production eines Körpers nur in einem einzigen Falle möglich ist, so bleibt nichts Anderes übrig, als die Elementaranalyse der Verbindung nach den verschiedenen Methoden anzustellen, um zu erfahren, welcher man den Vorzug geben muss.

Von den 5 Analysen des Hrn. Rose liegen 2 ausserhalb unserer Betrachtung, weil sie mit Präparaten angestellt worden sind, deren Grad von Unreinheit er nicht bestimmt hat; zwei andere beziehen sich auf die Bestimmung der Schwefelsäure bei einer und derselben Masse. Was endlich die fünfte betrifft, welche die Menge des Ammoniaks angiebt, so hat man bei dieser unglücklicher Weise die Bereitung des angewandten Sufamids nicht angegeben.

Es scheint mir deswegen dieser Körper einer wiederholten Untersuchung werth zu sein.

Wenn die Bestimmung des Stickstoffes bei der Substanz vorgenommen worden ist, welche 73,30 Säure geliefert hat, so führt die Summe der Zahlen 73,30 + 29,29 = 102,59 zu einem Ueberschusse; wenn sie dagegen mit dem Sulfamid gemacht worden ist, welches 70,75 p. C. Schwefelsäure enthielt, so ist klar, dass eine einzige Analyse nicht hinlänglich war, um die Zusammensetzung eines neuen Körpers definitiv festzustellen.

Ausserdem könnte man noch fragen, bei welchem Zeichen und bei welcher Grenze Rose mit dem Austreiben des Ammoniaks, wovon das pulverförmige oder das flockige Sulfamid hartnäckig imprägnirt bleibt, inne gehalten hat.

Folgerungen aus der Condensation der Gase oder der durch pulverförmige Körper aufgelösten Dämpfe.

Es ist nicht zu läugnen, dass diess die Veranlassung zu einem sehr bedeutenden Fehler werden kann. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass eine Menge von Substanzen die Fähigkeit besitze, sehr auflösliche Gase oder Dämpfe in bestimmten Verhältnissen zu condensiren, vorausgesetzt, dass man sie in eine solche Atmosphäre gebracht hat und dass man durch chemische Wirkungen eine hinlängliche Theilung der Materie zu Wege gebracht hat. Man kann selbst vermuthen, dass die

Menge der durch gewisse Körper fixirten Gase oder Dämpfe, mit dem Grade ihrer Vertheilung sich vermehre.

Die Condensation der Dämpfe und auflöslichen Gase durch die Kohle ist eine bekannte Thatsache, da sie z. B. Hrn. Dumas eine unübersteigbare Schwierigkeit in den Weg legte, als er eine bestimmte Quantität der reinen und sehr vertheilten Kohle wägen wollte, um durch Verbrennung derselben die Atomenzahl zu bestimmen. Aber diese Condensationen müssen für denselben Zustand der Materie, wenn Temperatur und Luftdruck dieselben bleiben, immer auf gleiche Weise sich verhalten; wenn man daher diese Resultate in rohe und ziemlich einfache Formeln bringen kann, könnte man daraus vielleicht schliessen, dass sich wirkliche Verbindungen gebildet haben?

Die physikalische Wirkung eines Gases oder Dampfes auf die festen oder pulverförmigen Körper ist zu complicirt, zu schwierig zu studiren, zu unbekannt, als dass man jetzt schon eine solche Frage entscheiden könnte.

Seit mehreren Jahren damit beschäftigt, die verschiedenen Zustände des Wassers in den Körpern genau zu bestimmen, kann ich jetzt wohl versichern, dass folgende Betrachtungen aus der Erfahrung abgeleitet und nicht die Folgerungen eines für den Zweifel und den Streit zu empfänglichen Geistes sind. Einige Thatsachen werden das, was ich hier vorbringe, beweisen und zugleich diese Abschweifung beendigen.

Wenn man das Eisenoxydhydrat, welches mit der grössten Sorgfalt dargestellt ist, in einer an dem einen Ende verschlossenen Röhre getrocknet hat und dieselbe in ein bis 100° erhitztes Wasserbad taucht, so verliert es Wasser, bis es nur noch 2 At. von diesem Körper enthält; aber wenn man es in diesem Zustande der freien Luft 1 oder 2 Tage hindurch überlässt, so nimmt es wieder eine bestimmte Quantität Wasser auf, welche immer = 1 Aeq. ist. Diess Resultat ist positiv, so gut wie die von Payen beschriebenen Condensationen des Wassers durch das Stärkemehl, welche er als chemische Verbindungen betrachtet hat. Die Substanz des von Rose analysirten Sulfamids wird ein noch auffallenderes Beispiel darbieten, weil dasselbe eine Analogie der physikalischen Wirkung zwischen dem Ammoniakgase und dem Wasserdampfe nachweist.

Diese Thatsachen erweitern also in Zukunft sehr unsern hkreis, wenn es sich darum handelt, die wirkliche Scheidele zu ziehen zwischen einer chemischen Verbindung und ier Condensation.

ittel, um die wasserfreie Schwefelsäure rein sich zu verschaffen.

Es ist nicht hinlänglich, die wasserfreie Schwefelsäure frei in der gewöhnlichen Schwefelsäure darzustellen, man muss erhaupt bei der Bereitung die Aufnahme von Wasser gänzh verhindern.

Zu diesem Zwecke wende ich zuerst einen Destillirappa.t an, an welchem alle einzelnen Stücke mittelst einer genau hliessenden Tubulatur mit einander verbunden sind. Man giesst in die Nordhäuser Schwefelsäure bis zu zwei Drittel der rossen Retorte in diese hinein, verschliesst dieselbe, befesgt das Verlängerungsrohr an die Tubulatur der kleinen Rerte, welche ihr als Vorlage dient; endlich befestigt man verittelst Kautschuk an dem Halse dieses letztern Gefässes eine sine gebogene Röhre, die eine gewisse Quantität Nordhäuser hwefelsäure enthält und als Sicherheitsröhre dient.

Hierdurch vermeidet man am Ende der Operation das Zucktreten der feuchten Luft in den Apparat.

Wenn man diese Anstalten getroffen hat, umgiebt man die orlage mit Eis, man bringt an allen Verbindungsstellen eine utschukröhre an und destillirt langsam, bis dass die Nordäser Säure entfärbt ist. Ungeachtet der Vorsichtsmaassregeln, elche man bei der Operation angewandt hat, ist das erste oduct sehr unrein; es ist daher nothwendig, noch andere fässe zu besitzen, um einen dem vorhergehenden ähnlichen pparat zusammensetzen zu können.

Man löst sodann die als Vorlage dienende Retorte ab und rschliesst sogleich ihre obere Oeffnung; dann verbindet man n Hals dieser jetzt zum Destillirgefässe gewordenen Retorte hnell mit der schon zubereiteten Verlängerungsröhre einer tzt als Vorlage dienenden Retorte und mit einer mit Schwelsäure angefüllten Sicherheitsröhre.

Hierauf bindet man die Kautschukröhren um und fängt iederum die Destillation an, aber im Wasserbade; für genaue

Versuche habe ich immer meine Säure zweimal einer Rectification unterworfen, das letzte Mal bei 60° C.

Folgendes sind die Beobachtungen von einigem Werthe, welche ich in dem Verlaufe dieser wiederholten Versuche habe machen können.

Wenn die wasserfreie Schwefelsäure anfängt zu verdampfen, lässt sich ein kleines Geräusch vernehmen, nämlich regelmässig bei 190 bis 200° findet diess Phänomen deutlich und anhaltend statt; die Nothwendigkeit einer so hohen Temperatur, um einen Körper, der sich bei der Wärme der Hand verflüchtigt, durch Destillation abzuscheiden, die Entfärbung der rauchenden Säure, wenn der grössere Theil der wasserfreien Säure abdestillirt ist, diess sind die Gründe, welche mich glauben lassen, dass eine Verbindung existire zwischen der wasserfreien Säure und der Schwefelsäure mit 1 At. Wasser.

In der That, als ich aus der übergegangenen voluminösen Masse der weissen wasserfreien und vollkommen in Nadeln krystallisirten Säure alle wasserfreie Säure ausgezogen hatte, welche ich durch eine von Neuem ausgeführte Destillation gewinnen konnte, so blieb mir in dem Destillationsgefässe eine Säure zurück, welche bei der Temperatur von + 16° sich flüssig hielt und, nachdem sie etwas geschüttelt worden war, bei + 10° fest wurde.

Ihr Aussehen war nicht mehr dasjenige der wasserfreien Säure, sie war nämlich halb durchsichtig, wie ein Gelée.

Um nun ein in jeder Hinsicht gleiches Präparat zu erhalten, habe ich bis zur Sättigung einen Strom der reinen wasserfreien Schwefelsäure in die Schwefelsäure mit 1 At. Wasser hineingeleitet; hierbei zeigte sich nur im Anfange des Versuches die braune Farbe der Nordhäuser Schwefelsäure und zuletzt eine bei + 16° halbflüssige Masse, welche auch die Durchsichtigkeit des schon erwähnten Productes besass und eben so dicke weisse Dämpfe ausstiess.

Beschreibung des Apparates für die Darstellung des Sulfamids.

Der Apparat, dessen ich mich bedient habe, um das Sulfamid auf eine bequeme und schnelle Weise in grosser Menge

darzustellen, besteht aus Folgendem: aus einem Gefäss von $\frac{1}{2}$ Litre Inhalt, angefüllt mit den zur Entwickelung von Ammoniak erforderlichen Stoffen, aus drei mit kaustischem Kali in Stücken angefüllten Röhren und aus einem grossen Ballon von 8 Litern Inhalt, mit kurzem und weitem Halse; jede Trockenröhre hat eine Länge von 60 Centimetern und einen Durchmesser ihrer Oeffnung von 2,5°. Um den sonst gar zu grossen Umfang des Apparates etwas zu vermindern, habe ich diese Röhren horizontal übereinander vermittelst zweier hölzerner Haken an ein Bret befestigt; sie stehen gegenseitig durch kleine gebogene Röhren in Verbindung, welche mittelst Kautschuk luftdicht angebunden sind; die letzte von ihnen hat noch eine in einen Winkel gebogene Röhre, welche dazu bestimmt ist, das Ammoniakgas in den Ballon zu führen, indem sie bis in dessen Mitte hineinreicht. Was den Stöpsel des Ballons betrifft, so geht durch ihn noch der Hals einer mit wasserfreier Schwefelsäure angefüllten Retorte hindurch und ferner auch noch eine gerade Abzugsröhre für den Ueberschuss der Dämpfe.

Ausführung des Versuches.

Die Ausführung der Operation ist sehr einfach; man füllt den ganzen Apparat mit Ammoniakgas, man verbindet dann schnell die Retorte, welche mit der wasserfreien Schwefelsäure angefüllt ist, vermittelst einer im Stöpsel des Ballons gemachten Oeffnung mit dem letztern und lässt die Dämpfe der Säure mit Hülfe einer Kohle, die man um die Retorte herumführt, langsam sich entwickeln, so dass das Ammoniakgas immer vorherrschend und im Ueberschusse vorhanden ist. Die Entwickelung von Gas und von den Dämpfen der Säure richtet sich nach der Reaction, welche Curcumäpapier zeigt, welches man an das obere Ende der geraden Abzugsröhre hält. Wenn es sich ein wenig röthet, muss man einige Secunden mit der Entwickelung der Schwefelsäure inne halten, oder durch eine Hülfsretorte die Quelle des Ammoniaks verstärken, wenn dieselbe nämlich erschöpft sein sollte. Es ist durchaus nothwendig, dass die Röhre, welche das Ammoniakgas zuleitet, weit sei und dass sie ungefähr bis zu 8 Centimetern Entfernung vom Boden in das Gefäss hineinreiche; es ist ferner wichtig, dass der Hals der Retorte bis in die Mitte der Kugel des Ballons hineindringe,

denn sonst würde in dem Halse des Ballons eine grosse Wärmeentwickelung stattfinden und dadurch ein Zerspringen des Gefässes herbeigeführt werden. Das Sulfamid, womit der Ballon sich anfüllt, setzt sich bald in der Form blendend weisser Flecken an die Wände des Gefässes an.

Wenn die ersten Portionen verbraucht sind, so muss, wenn die wasserfreie Säure rein ist, das Innere der Retorte sich eben so rein und klar zeigen als es war, ehe die Säure hineingethan wurde.

Man wird wahrnehmen, dass in dem Augenblicke der Einwirkung zwischen dem trocknen Ammoniakgas und der wasserfreien Schwefelsäure eine Wärmeentwickelung stattfindet. Erstaunt über die Unveränderlichkeit des Sulfamids bei dieser Temperatur, glaubte ich, dass es möglich sein würde, ein Product von constanter Zusammensetzung und vollkommen frei von condensirtem Ammoniak zu erhalten, wenn ich das pulverförmige Sulfamid schmelzen liesse und in die geschmolzene Masse einen Strom von trocknem Ammoniakgas hineinleitete. Meine Vermuthungen bestätigten sich vollkommen durch den Erfolg, und ich habe mir auf diese Weise ein festes, in allen seinen Theilen krystallisirtes Präparat verschaffen können, von beinahe rein weisser Farbe, unveränderlich an der Luft, sehr auflöslich in Wasser mit Hervorbringung von Kälte, leicht krystallisirbar und das etwas durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Chlorbaryum nicht fällend.

Diese zweite Operation wurde in einem Probirballon vorgenommen. Man muss Sorge tragen, die Gasentwickelung dann aufhören zu lassen, wenn die Masse fest zu werden droht, ungeachtet die Temperatur, welche angewandt wurde, die Schmelzung hervorzubringen, sich gleich bleibt.

Aus dieser geschmolzenen Masse erhält man mittelst Auflösung und Krystallisation in freier Luft oder im luftleeren Raume sehr regelmässige Krystalle von Sulfamid. Wir werden bald sehen, dass die Verbindung, welche Rose in pulverförmiger Gestalt erhielt, wenn dieselbe vollkommen vom condensirten Ammoniak befreit ist, nichts Anderes ist als diese krystallisirte Substanz; diese beiden Präparate stimmen in ihren Eigenschaften und in ihrer chemischen Zusammensetzung vollkommen mit einander überein.

„Die weisse flockige Masse, welche man aus dem Ballon herausschüttet, indem man diesen letztern über ein Blatt Papier umkehrt, ist kein bestimmter Körper; dieselbe ist imprägnirt mit Ammoniak in variirender Menge, und wegen dieses fremdartigen Bestandtheiles giebt sie mit neutralem Chlorbaryum ein voluminöses Präcipitat, welches auflöslich ist in leicht sauren Flüssigkeiten.“

Folgende Tafel giebt den Verlust an, den das Sulfamid, welches durch verschiedene Operationen dargestellt war, erlitt, wenn es kürzere oder längere Zeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Pulverförmiges ammoniakalisches Sulfamid	0,365	= 0,023	= 6,3;
acht Tage nachher	0,342		
pulverförmiges Sulfamid von einer andern Darstellung	0,203	= 0,011	= 5,4;
zwölf Tage nachher	0,192		
ein anderes pulverförmiges Sulfamid	0,260	= 0,024	= 9,2;
sechzehn Tage nachher	0,236		
ein anderes Sulfamid	5,418	= 0,057	= 1,0.
einen Monat später	5,361		

Bevor diess letztere Präparat in den luftleeren Raum gebracht wurde, war der grössere Theil des Ammoniaks durch einen mittelst Chlorcalcium und kaustischen Kali's vollkommen getrockneten Luftstrom ausgetrieben worden.

Es ist eine Temperatur von 100° erforderlich, um ein Präparat zu erhalten, welches nicht mehr ammoniakalisch ist, welches nicht mehr das neutrale Chlorbaryum präcipitirt und welches endlich eine Zusammensetzung besitzt, die der des krystallisirten Sulfamids gleich ist, von dem ich oben gesprochen habe und welches alle die dieser letztern Verbindung eigenthümlichen Charaktere besitzt und deren Reactionen hervorbringt.

Ich will jetzt im Allgemeinen den Gang angeben, welchen ich bei der Analyse des Sulfamids verfolgt habe.

Analyse des pulverförmigen und des krystallisirten Sulfamids. Wenn ich das krystallisirte Präparat untersuchen wollte, pulverte ich es, presste das Pulver zwischen Fliesspapier aus und trocknete darauf dasselbe im Wasserbade bei

100° und zuletzt im luftleeren Raume. Vergleichende Versuche über den Einfluss dieser Trockenmethoden haben mir gezeigt, dass das krystallisirte Sulfamid nur sehr wenig durch diese Operationen an Gewicht verliert.

1) Die Bestimmung des Schwefels wurde auf die Art vorgenommen, dass die Substanz mit kohlensaurem Natron und reinem salpetersaurem Kali gemengt wurde. Nachdem das Ganze mit Wasser befeuchtet worden war, wurde es sorgsam getrocknet, bevor die Masse bis zum Rothglühen erhitzt wurde.

Als die Zersetzung so bewirkt worden war, wurde das Residuum mit wässriger Salpetersäure behandelt und die Analyse durch Verwandlung des schwefelsauren Natrons in schwefelsaure Baryterde beendigt.

2) Die Quantitäten des Stickstoffes und Wasserstoffes, welche nach der Methode der organischen Analyse gefunden wurden, dienten mir als Basis für die Berechnung des Ammoniaks in der Verbindung, und endlich betrachtete ich den Verlust bei der Analyse als der Menge des Sauerstoffes entsprechend.

	Gr.	p.C.
Krystallisirtes Sulfamid	1,2	
schwefelsaure Baryterde	2,705	=31,08 Schwef.
krystallisirtes Sulfamid	0,400.	
	Cb.C.	
t°=18°; P=0,766 M.; N=69 CbC.; bei 0° und 0,76 M. = 64 CbC. =	128 Amm.	=24,56 Ammon.
krystallisirtes Sulfamid	0,742	
gefundenes Wasser	0,292	=25,01 Ammon.
Krystallisirtes Sulfamid von einer		
	Gr.	p. C.
andern Bereitung	1,000	
schwefelsaure Baryterde	2,255	=31,11 Schwef.
krystallisirtes Sulfamid	0,5.	
	Cb.C.	
t°=20°; P=0,763M.; N=86CbC.; das ist bei 0° und 0,76 M. 79,4 CbC. =	157 Amm.	=24,10
krystallisirtes Sulfamid	0,5.	

	Cb.C.	
t°=18°; P=0,765 M.; N=86 CbC.; das ist bei 0° und 0,76 M. = 79,4 CbC. =	159 Amm.	=24,40
krystallisirtes Sulfamid	0,7	
Wasser	0,273	=24,75 Ammon.
	Gr.	p. C.
Krystallisirtes Sulfamid, nachdem es ein Jahr hindurch der freien Luft ausgesetzt gewesen war	0,768	
Wasser	0,290	= 24,01 Ammon.
pulverförmiges Sulfamid	0,557.	
	Cb.C.	
t°=16°; P=0,757M.; N=100 CbC.; das ist bei 0° und 0,76 M. = 92 CbC. oder =	184 Amm.	= 25,36
pulverförmiges Sulfamid	1,037	
schwefelsaure Baryterde	2,327	= 30,95 Schwef.

Es ist leicht, sich den kleinen Ueberschuss an Ammoniak in dem pulverförmigen Sulfamid zu erklären, so wie auch die kleine Differenz zwischen dem aus dem Stickstoffe und dem aus dem gebildeten Wasser berechneten Ammoniak. Die obigen Resultate führen nun im Mittel zu folgenden Zahlen:

		Atomenverhältnisse.		
Ammoniak	24,60	0,1146	1	×3= 3
Schwefel	31,04	0,1543	1,34	×3= 4
Sauerstoff	44,36	0,4436	3,87	×3= 12
	100,00			

welche mit dieser Formel übereinzustimmen scheinen:

$3N_2H_6$ =	643,50	24,30
4 S =	804,64	30,38
12 O =	1200,00	45,32
	2648,14	100,00.

Analyse einer mit Hülfe des Sulfamids gebildeten Verbindung.

Wir wollen jetzt die Zusammensetzung des Präcipitates untersuchen, welches man erhält, wenn man eine Auflösung des Sulfamids in ammoniakalisches Chlorbaryum oder auch in etwas im Ueberschusse vorhandenes Barytwasser giesst.

Diese doppelten Zersetzungen werden in sehr gut verschlossenen Flaschen vorgenommen; zuerst wird der Niederschlag mit luftfreiem und kaltem Wasser abgewaschen, zuletzt aber mit Wasser, welches mit einem gleichen Volumen Alkohol von 36° vermischt ist.

Das Präcipitat wurde wie das Sulfamid analysirt; indessen, da es Baryt enthält, so erfordert es eine Operation mehr. Um nämlich die Menge dieser Basis zu erfahren, oxydirt man die Masse mehrmals durch sehr wenig reine Salpetersäure und behandelt darauf wiederholt dieselbe mit Schwefelsäure, bis der Rückstand bei der Rothglühhitze vollkommen weiss wird.

Substanz, dargestellt bei Anwendung des ammoniakalischen Chlorbaryums.

	Gr.		p. C.
Angewandte Substanz	0,478		
t°=20°;P=0,754M.;N=22CbC.; d.i. bei 0° u. 0,76M.=19,8CbC., d. i. 39,6 CbC. Ammoniak oder 6,36 p. C.			
Substanz	0,754		
Wasser	0,065	=	5,48
Substanz	0,689		
schwefelsaure Baryterde	0,563	=	53,61 Baryt
Substanz	0,887		
schwefelsaure Baryterde	1,137	=	17,67 Schwefel.

Dieselbe Substanz, nach Verlauf eines Jahres analysirt.

	Gr.		p. C.
Substanz	1,112		
t°=11°; P=0,767M.; N=43CbC.; d. i. bei 0° u. 0,76 M.= 41 CbC. od. 82 CbC. Ammon.= 5,66 p. C.			
Substanz	0,660		
schwefelsaure Baryterde	0,545	=	54,18 Baryt
Substanz	0,640		
schwefelsaure Baryterde	0,765	=	16,48 Schwefel.

Substanz, erhalten bei Anwendung von Barytwasser im Ueberschusse.

	Gr.		p.C.
Substanz	0,755		
t°=20°; P=0,754 M.; N=33CbC., bei 0° u. 0,76 M. = 29,7 CbC. oder 59,4 CbC. Ammoniak = 6,03 p. C. Ammoniak			
Substanz	0,661		
Wasser	0,052	=	5,00 Ammoniak
Substanz	0,946		
schwefelsaure Baryterde	0,777	=	53,90 Baryt
Substanz	0,619		
schwefelsaure Baryterde	0,755	=	16,81 Schwefel
Substanz	0,490		
schwefelsaure Baryterde	0,600	=	16,88 Schwefel.

Wenn man das Mittel nimmt aus diesen Resultaten, so findet man, dass dasselbe genau mit der folgenden Berechnung übereinstimmt.

		Atomenverhältnisse.		
Ammoniak	6,01	2,80	1	1
Baryt	53,89	5,63	2	2
Schwefel	16,96	8,43	3	3
Sauerstoff	23,14	23,14	8,26	9
	100,00			

Theorie	N_2H_6	214,50	5,90
	2BaO	1913,80	52,71
	3S	603,48	16,61
	9O	900,00	24,78
		3631,78	100,00.

Man wird vielleicht erstaunt sein, dass ich die Zahl 9 als Ausdruck für die Zahl der Sauerstoffatome aufstelle, aber man muss auch bedenken, dass die Darstellung dieser Verbindung mit denselben Unannehmlichkeiten verbunden ist wie die Bereitung des Hydrats eines Metalloxyds bei Gegenwart eines Ueberschusses des Fällungsmittels, d. h. dass bei den doppelten Zersetzungen auf nassem Wege das Präcipitat immer Spuren des Körpers umschliesst und zurückhält, welcher in der Auf-

lösung im Ueberschusse vorhanden ist. Deswegen sind auch die Metalle, deren Atomgewicht mittelst der auf diese Art dargestellten Oxyde bestimmt worden ist, im Allgemeinen durch ungenaue Zahlen repräsentirt, nämlich die fast immer vorhandenen Spuren von Alkali sind bei der Analyse als Sauerstoff berechnet worden und haben daher die Atomenzahl des Metalles verkleinern müssen.

Da in meinen Analysen der Sauerstoff durch den Verlust bestimmt worden ist, so musste nothwendig ein dem Ueberschusse an Baryt entsprechender Verlust eintreten.

Eigenschaften des Sulfamids.

Das Sulfamid krystallisirt und zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus.

Es ist sehr auflöslich in Wasser und erzeugt bei seiner Auflösung Kälte.

Es röthet das blaue Lakmuspapier.

Alkohol fällt es aus seiner wässerigen Auflösung (ich habe das Product dieser Reaction nicht untersucht).

Das Sulfamid hat keine deutliche Wirkung auf die Auflösungen des salpetersauren Silberoxyds, des schwefelsauren Kupferoxyds und des schwefelsauren Manganoxyds.

Die Mischung zweier klarer Auflösungen von reinem Chlorbaryum und von Sulfamid hat einen ganzen Monat hindurch ihre Durchsichtigkeit beibehalten. Ich habe nach dieser Zeit aufgehört, diesen Zustand des Gleichgewichtes der Auflösungen zu beobachten.

Diese selbige Flüssigkeit trübt sich dagegen nach und nach durch anhaltendes Kochen, so wie auch durch Zusatz von Chlor oder von Chlorwasserstoff in der Kälte sowohl als in der Wärme; aber nicht immer ist man im Stande, durch diese Reagentien auf eine schnelle Weise allen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln.

Diese Bemerkung stimmt überein mit der Beobachtung des Hrn. Rose über das ammoniakalische Sulfamid.

Wenn man, bevor man die Auflösung des Sulfamids auf diejenige des Chlorbaryums einwirken lässt, die erstere ammoniakalisch macht, oder auch, wenn man sie mit einem Ueberschusse von reinem Barytwasser behandelt, so bildet sich sogleich ein

weisser, in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, aber nur für einige Minuten, auflöslicher Niederschlag.

Das Product, welches entsteht durch die doppelte Zersetzung des Sulfamids und des im Ueberschusse vorhandenen Barytwassers oder ammoniakalischen Chlorbaryums, hat zur Formel:

$$3\,SO_3\,(N_2\,H_6, 2\,Ba\,O).$$

Wenn man mit concentrirten Auflösungen des Chlorbaryums und des Sulfamids operirt, so sieht man, dass wenige Augenblicke nach der Fällung der Niederschlag das Ansehen nadelförmiger oder seidenartiger Krystalle annimmt.

Die Auflösungen von basisch-essigsaurem Bleioxyd und von Sulfamid, mit einander vermischt, geben ein weisses, flockiges, in Wasser unlösliches Präcipitat. Dieses letztere, nachdem es mit kochendem Wasser gut gereinigt ist, wird, wenn es in Wasser suspendirt gehalten und dann einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, ganz von Bleioxyd befreit, und in der Auflösung bleibt eine *saure Verbindung* zurück, welche im Stande ist, das Barytwasser zu sättigen und mit dieser Basis ein auflösliches, farbloses Salz zu bilden, welches in rectangulären, von einem und demselben Centrum aus divergirenden Blättern krystallisirt, und welches die Form der Krystalle des Orcins oder des zweifach-chromsauren Chlorkaliums zu haben scheint.

Diese Säure ist zusammengesetzt aus den Elementen der Schwefelsäure, welche in demselben Zustande der Vereinigung sich befinden wie in dem Sulfamid, denn das vorhergehende Barytsalz, in einer Röhre mit einem Stücke Kali erhitzt, entwickelt Ammoniakgas in beträchtlicher Quantität; auf der andern Seite giebt dasselbe Salz, wenn es mit Chlorwasser behandelt wird, unmittelbar schwefelsaure Baryterde.

Diese Regeneration von Ammoniak und von Schwefelsäure würde nicht durch einfaches Kochen der Salzauflösung stattfinden.

Das Sulfamid ist ohne Zersetzung schmelzbar; wenn man vorsichtig erwärmt, kann man selbst ohne Gefahr in Gegenwart eines Stromes von trocknem Ammoniakgas dasselbe anhaltend schmelzen.

Ein wenig nur über diesen Schmelzpunct erhitzt, zersetzt sich das Sulfamid in Ammoniak, schwefligsaures Ammoniak, welches sich sublimirt, und in saures schwefelsaures Ammoniak, welches beim Erkalten fest wird und am Boden der Röhre, in welcher die Zersetzung vor sich geht, zurückbleibt.

Die sublimirte weisse Substanz wird etwas präcipitirt durch Chlorbaryum; sie entfärbt das schwefelsaure Manganoxyd, giebt mit dem neutralen salpetersauren Silberoxyd weisse Flocken von schwefligsaurem Silberoxyd und entwickelt Ammoniak bei der Behandlung mit kaustischem Kali.

Die durchscheinende schmelzbare Masse dagegen, welche am Boden der Röhre zurückbleibt, präcipitirt stark das Chlorbaryum, entwickelt Ammoniak beim Zusatz von kaustischem Kali und zeigt keine Einwirkung auf das salpetersaure Silberoxyd oder auf das schwefelsaure Manganoxyd.

Das Sulfamid löst sich ferner in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure auf; aber durch eine mässige Wärme verliert es, in Berührung mit dieser Säure, schweflige Säure. Diese Einwirkung wird bewiesen durch die Entfärbung eines Tropfens von schwefelsaurem Manganoxyd, welchen man vermittelst eines Glasstabes am obern Ende der Röhre hält, in welcher der Versuch gemacht wird.

Wenn man das krystallisirte Sulfamid in reinem Wasser auflöst und ein Jahr hindurch in einem mit Papier bedeckten Gefässe sich selbst überlässt, so hat es sich nach Ablauf dieser Zeit in feine Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak verwandelt, welche durch ein längeres Trocknen bei 100° nichts an Gewicht verlieren, und ausserdem hat sich noch freie Schwefelsäure gebildet.

Die Analyse dieses Productes hat nämlich genau zu der Formel geführt:

$$SO_3, H_2O, N_2H_6.$$

Ich gebe jetzt zur Beschreibung der Charaktere der Verbindung des Sulfamids mit Ammoniak und Baryterde über.

Welcher Gang auch bei der Darstellung befolgt worden ist, so ist diese Verbindung immer leicht auflöslich in Wasser, sehr auflöslich, für einige Augenblicke, in reiner Chlorwasserstoffsäure und unlöslich in alkalisirtem Wasser.

In einer Röhre bis zu 160° erhitzt, verliert sie schwefligsaures Ammoniak und hinterlässt einen Rückstand von schwefelsaurer Baryterde.

Mit heisser und concentrirter Schwefelsäure behandelt, entwickelt sich schweflige Säure.

Es bleibt mir jetzt noch übrig, aus dem oben mitgetheilten chemischen Verhalten durch höhere theoretische Betrachtungen die wahrscheinliche Moleculärconstitution dieser vorläufig Sulfamid genannten Verbindung festzustellen. Aber diese Frage berührt die Theorie der Substitution und diejenige der Typen zu nahe, als dass man nicht erst eine grössere Anzahl von Thatsachen abwarten müsste, die so nothwendig sind für eine ernste Discussion über diesen Gegenstand.

XXVIII.

Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf den Kohlensäureäther und auf den Bernsteinäther.

Von

CAHOURS.

(*Compt. rend. T. XVII. Nr. 5.*)

Kohlensäureäther.

Ettling hat gezeigt, dass, wenn man den Oxaläther in der Wärme durch Kalium zersetzt, diese Verbindung sich in eine andere, sehr leichtflüssige Substanz umändert, welche einen weit niedrigern Kochpunct als jener besitzt und eine Zusammensetzung, so wie solche Eigenschaften hat, welche dieselbe als Kohlensäureäther in der Alkoholreihe betrachten lassen. Ich habe die Angaben des Hrn. Ettling bestätigt gefunden. Es bildet sich zu gleicher Zeit Kohlenoxydgas, welches sich während der ganzen Dauer der Reaction in grosser Menge entwickelt; der Rückstand in der Retorte enthält oxalsaures Kali.

Der Kohlensäureäther ist eine klare, ungefärbte Flüssigkeit, mit einem angenehmen und ätherischen Geruche, und besitzt einen brennenden Geschmack; er ist leichter als Wasser und

bei einer Temperatur von 125° ohne Zersetzung zu verfl tigen. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich hingegen in A hol und Aether mit Leichtigkeit auf. Ich habe mehrmal Analyse dieser Substanz wiederholt und bin so zu dens Resultaten gekommen wie Hr. Ettling. Ich will hier eine Analyse anführen.

0,436 Gr. Kohlensäureäther haben gegeben:

Wasser	0,341
Kohlensäure	0,811,

welches, in 100 Th. ausgedrückt, giebt:

		Berechnet.
Kohlenstoff	50,72	50,9
Wasserstoff	8,67	8,5
Sauerstoff	40,61	40,6
	100,00	100,0.

Auch habe ich die Dichtigkeit des Dampfes vom Kohl säureäther bestimmt; ich habe dieselbe = 4,09 gefunden.

Die Rechnung giebt 4,07; man hat nämlich:

5	Vol.	Kohlenstoffgas	= 4,140
10	-	Wasserstoffgas	= 0,689
3	-	Sauerstoffgas	= 3,308
			8,137

$$\frac{8,137}{2} = 4,069.$$

Man sieht also hieraus, dass der Kohlensäureäther gleiche Anordnung der Atome besitzt wie der Oxaläther, dem er entsteht.

Doppelt-Chlorkohlensäureäther (Éther carbonique bichlor

Wenn man einen Strom von Chlorgas in Kohlensäure leitet, der sich in einem Glaskolben befindet, und das Ganze zerstreuten Lichte aussetzt, so wird zuerst das Gas fast gl lich unter Erregung von Wärme absorbirt und es entwickelt bald Chlorwasserstoffgas in Menge; aber man muss, um Einwirkung zu beschleunigen, die Flüssigkeit in einem Wa bade bis zu einer Temperatur von 70—80° erwärmen.

Wenn das Chlor keine Wirkung mehr auszuüben sch so muss man den Apparat, welcher zur Entwickelung d Gases gedient hat, mit einem andern erts chen, aus wel

die bei einer Temperatur von 70—75° gehaltene Flüssigkeit
n Strom von trocknem Kohlensäuregas geleitet wird, auf die
rt, wie Dumas es bei Substanzen dieser Art angegeben hat.

Gereinigt von Chlor und Chlorwasserstoffsäure, welche es
ıfgelöst enthält, stellt sich diess Product als eine ungefärbte
lüssigkeit dar, mit einem angenehmen Geruche und, eben so
ie analoge Substanzen, viel schwerer als das Wasser, welches
sselbe nicht auflöst; auflöslich dagegen ist es in Alkohol. Wie
st alle gechlorten Aetherarten, zersetzt es sich bei der Destil-
ion; auch ist es mir nicht möglich gewesen, die Dichtigkeit
s Dampfes zu bestimmen, um seine Zusammensetzung zu con-
liren. In einer Flasche mit trocknem Chlorgas dem zerstreuten
chte ausgesetzt, hat diese Substanz am Ende eines Monats
ine Veränderung gezeigt.

Durch die Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	23,36	23,31	—	23,47
Wasserstoff	2,40	2,42	—	2,35
Chlor	—	—	55,48	55,33
Sauerstoff	—	—	—	18,85
				100,00.

eberchlorkohlensäureäther (Éther carbonique perchloruré).

Wir haben oben gesehen, dass der Doppelt-Chlorkohlen-
ıreäther durch Chlor beim zerstreuten Lichte nicht weiter
gegriffen und verändert wird; aber derselbe verhält sich ganz
lers unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, selbst wenn die-
ı nur schwach ist; man sieht dann Dämpfe von Chlorwasser-
ffsäure in Menge sich entwickeln, und nach Verlauf von
oder 4 Tagen, wenn man mit ungefähr 10 Gr. der Substanz
ırirt, sieht man, dass dieselbe sich in eine feste krystallinische
ısse umgewandelt hat, welche man nicht durch Umkrystalli-
ion in Alkohol oder Aether reinigen kann, denn sie zersetzt
h theilweise, indem sie das Aussehen einer klebrigen Masse
ıimmt. Man muss das Präparat zwischen Fliesspapier aus-
ıssen, es schnell mit kleinen Mengen von Aether waschen,
wiederum auspressen und endlich es einige Tage hindurch
luftleeren Raume trocknen. So bereitet, ist diese Substanz
ıneeweiss, in kleinen Nadeln krystallisirt und besitzt einen

ziemlich schwachen Geruch, welcher an denjenigen ähnlic gechlorter Producte erinnert. Die Analyse gab folgende E sultate:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	13,43	13,35	12,78	—	12,98
Chlor	—	—	—	76,69	76,62
Sauerstoff	—	—	—	—	10,40
Wasserstoff	0,23	0,23	0,16	—	—
					100,00.

Bernsteinäther.

Die Chemiker sind gegenwärtig noch in ihren Ansich getheilt über die wahrscheinlichste Art und Weise, sich Zusammensetzung der Bernsteinsäure vorzustellen. Einige, wel dieselbe als eine einbasische Säure betrachten, legen ihr die Formel bei:

$$C_4 H_4 O_3 + H_2 O,$$

während die Andern folgende Formel für die richtigere halte

$$C_8 H_6 O_5 + 3 H_2 O.$$

Nach der letztern Ansicht würde die krystallisirte Ber steinsäure eine dreibasische Säure sein, analog der Phosph säure; die angeblich von Felix d'Arcet erhaltene wasserfr Säure würde dem ersten Hydrate der Metaphosphorsäure e sprechen. Diese letztere Art, sich die Zusammensetzung d Bernsteinsäure vorzustellen, scheint mir die richtigere zu s und stimmt sehr gut mit den Resultaten überein, welche Fel ling neulich über die Zusammensetzung der Schwefelbernst säure und ihrer Salze veröffentlicht hat; ich glaube, das b Mittel, die Frage zu entscheiden, möchte die Untersuchung d Einwirkung des Chlors auf den Bernsteinäther darbieten.

In dem erstern Falle, indem man sich die Zusammensetzu des Bernsteinäthers so vorstellt:

$$C_4 H_4 O_3, C_4 H_{10} O,$$

würde man, wenn man annimmt, das Chlor wirke zugleich a die Säure und auf die Basis, als Endresultat erhalten:

$$C_4 Cl_4 O_3, C_4 Cl_{10} O,$$

das heisst, einen Körper durchaus ohne allen Wasserstoff.

Wenn man dagegen die letztere Formel als die richtigere nimmt, so muss das Aequivalent von Wasserstoff, welches im Zustande von Wasser in dem Bernsteinäther existirt, den wir uns dann so vorstellen:

$$C_8 H_6 O_5, 2 C_4 H_{10} O + H_2 O,$$

nach der Behandlung mit Chlor noch zurückbleiben, und dieses ist durch die Versuche vollkommen bestätigt worden. Man wird nämlich aus den Analysen, welche ich hier mittheilen will, sehen, dass das letzte Product der Einwirkung des Chlors auf diese Substanz zusammengesetzt sein muss, gleich:

$$C_8 Cl_6 O_5, 2 C_4 Cl_{10} O + H_2 O.$$

Ich hoffte, dass, indem ich einen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgas durch eine Auflösung des ersten Hydrats der Bernsteinsäure in absolutem Alkohol leitete, ich einen einbasischen Bernsteinäther erhalten würde, verschieden von demjenigen, welchen wir kennen. Ich habe mich indessen hierin getäuscht, denn es ist noch derselbe dreibasische Bernsteinäther, welcher unter diesen Umständen gebildet wird, wie aus den Analysen hervorgeht, von welchen ich hier die Resultate anführe:

			Berechnet.
Kohlenstoff	55,04	C_{16}	55,17
Wasserstoff	8,18	H_{28}	8,05
Sauerstoff	36,78	O_8	36,78
	100,00		100,00.

Dieses Resultat erklärt sich leicht, weil bei dieser Einwirkung sich Chlorwasserstoffäther bildet, während sich 2 At. Wasser ausscheiden, welche sich auf das erste Hydrat der Bernsteinsäure übertragen, um dieses in den Zustand des gewöhnlichen oder dritten Hydrats der Säure zu versetzen. Man hat nämlich:

$$C_4 H_{12} O_2 + 2 Cl H + C_8 H_6 O_5, H_2 O = Cl_2 H_2, C_4 H_8 + C_8 H_6 O_5, H_2 O + 2 H_2 O.$$

Ich habe ausserdem die Dichtigkeit des Dampfes dieses Präparates untersucht und diese gefunden $= 6,11$.

Die Rechnung wird die Zahl 6,06 geben, denn man hat:

8 Vol.	Kohlenstoffgas	6,736
14 -	Wasserstoff	0,965
4 -	Sauerstoff	4,423

$$\frac{12,124}{2} = 6,06.$$

Ein Atom dieses Aethers, in Dampfform gebracht, giebt also 4 Vol., ein Verhalten, wie es bei den zusammengesetzten Aetherarten sehr gewöhnlich ist; die rationelle Formel wird also folgende sein:

$$C_8 H_8 O_5, 2 C_4 H_{10} O + H_2 O,$$

welches nichts Anderes ist als die vorhergehende Formel mit doppelt so grosser Anzahl der einfachen Atome.

Bekanntlich bilden alle flüchtigen Säuren zusammengesetzte Aetherarten, welche alle 4 Vol. Dampf geben. Wenn wir für die Bernsteinsäure die oben angeführte Zusammensetzungsformel annehmen, so verschwindet die Anomalie, welche ihr Aether sonst darbieten würde.

Ueberchlorbernsteinäther.

Wenn man einen Strom von reinem Chlorgas in einen Kolben leitet, worin reiner Bernsteinäther sich befindet, so bemerkt man, dass dieser letztere 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Chlor austauscht, gerade so wie Malaguti es für zusammengesetzte Aetherarten angegeben hat. Setzt man diess Product in einer grossen, mit Chlorgas gefüllten Flasche der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, so sieht man dicke weisse Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure sich bilden; nach Verlauf einiger Tage hat sich die anfangs flüssige Verbindung in eine weisse krystallinische Masse verwandelt. Diese letztere, gut zwischen Fliesspapier ausgepresst und von Neuem in einer Flasche mit Chlor in die Sonne gestellt, erleidet durch dieses Gas weiter keine Veränderung.

Um den Ueberchlorbernsteinäther in dem Zustande völliger Reinheit zu erhalten, muss man das auf die vorher angeführte Art dargestellte Präparat stark zwischen Filtrirpapier auspressen, es mit kleinen Mengen von Aether abwaschen, es wiederum auspressen und endlich aus wasserfreiem Aether herauskrystallisiren lassen. So dargestellt, ist diese Substanz schneeweiss, krystallisirt in kleinen Nadeln, meist filzartig zusammengruppirt;

der Geruch ist ähnlich demjenigen analoger chlorhaltiger Substanzen. Sie löst sich in Alkohol und Aether, besonders mit Hülfe der Wärme; aber diese Flüssigkeiten verändern dieselbe. Diese Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	15,15	15,22	15,37	-
Wasserstoff	0,28	0,19	0,20	-
Chlor	-	-	-	74,25
Sauerstoff	-	-	-	-

Aus diesen Resultaten ergiebt sich folgende Formel:

$$C_8 Cl_6 O_5, 2 C_4 Cl_{10} O + H_2 O,$$

nämlich:

C_{16}	= 1200,0	15,45
H_2	= 12,5	0,16
Cl_{26}	= 5754,0	74,09
O_8	= 800,0	10,30
	7766,5	100,00.

Schlussbemerkungen.

Diess letzte Resultat nebst den Versuchen, welche Fehling über die Schwefelbernsteinsäure angestellt hat, zeigt, wie ich glaube, hinlänglich deutlich, dass die Bernsteinsäure durch die Formel:

$$C_8 H_6 O_5 + 3 H_2 O$$

bezeichnet werden muss und der gewöhnlichen Phosphorsäure entspricht, während die als existirend angegebene wasserfreie Säure analog der Metaphosphorsäure sein würde. Das Molecül des Bernsteinäthers giebt ferner 4 Vol. Dampf, und diese Verbindung gehört also in die Classe der gewöhnlichen Aetherarten.

Eine ähnliche Beobachtung lässt sich hinsichtlich des Kohlensäureäthers machen. Da man nämlich die Oxalsäure unter dem Einflusse der Wärme ihre Atome theilen sieht, um Kohlenoxyd und zugleich Kohlensäure und Ameisensäure zu bilden, so hat Gerhardt angenommen, dass man die Formel der Oxalsäure verdoppeln müsse; wir werden also diese Verbindung mit $C_4 H_4 O_8$ oder $C_4 O_6 + H_4 O_2$ bezeichnen können. Der Oxaläther würde dann eine doppelt so grosse Dichtigkeit des Dampfes haben, und 1 At. des Kohlensäureäthers gleichfalls 4 Volumina Dampf geben.

Am Schlusse dieser Abhandlung will ich hier noch einige Ideen zu einer Classification der flüchtigen organischen Säuren mittheilen.

Man kann, glaube ich, diese Säuren in drei verschiedene Gruppen theilen:

Die *erste* und zugleich die zahlreichste wird die Säuren mit 4 At. Sauerstoff enthalten; zu dieser gehören die Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Benzoësäure u. s. w. Diese Verbindungen charakterisiren sich alle durch die Eigenthümlichkeit, dass sie bei Gegenwart eines Ueberschusses von einer Basis und unter dem Einflusse der Wärme die ganze Menge ihres Sauerstoffes verlieren, welcher als Kohlensäure aus der Verbindung heraustritt und sich an die angewandte Basis bindet, während die übrigen Elemente, welche einen Kohlenwasserstoff bilden, frei werden und überdestilliren. Diese Säuren sind alle einbasisch und können nicht im wasserfreien Zustande dargestellt werden. Ausserdem bilden sie alle vollkommen neutrale Aetherarten, von denen 1 Molecül 4 Vol. Dampf giebt.

Die *zweite* Gruppe umfasst die Säuren mit 6 At. Sauerstoff. Diese Verbindungen sind wenig zahlreich und alle einbasisch; hierher gehören die Salicylsäure, die Anissäure u. s. w. Sie charakterisiren sich durch die Eigenthümlichkeit, dass sie Aetherarten bilden, welche sich wie wirkliche Säuren verhalten. Endlich, der Destillation unterworfen bei Gegenwart eines Ueberschusses von Basis, bilden sie Verbindungen, welche 2 Vol. Sauerstoff enthalten und 4 Vol. Dampf geben.

Die *dritte* Gruppe endlich umfasst die Säuren mit 8 At. Sauerstoff; diese sind dreibasisch; hierher gehören die Bernsteinsäure, die Korksäure und wahrscheinlich auch die Camphersäure. Die Bernsteinsäure, die Camphersäure, welche man glaubte im wasserfreien Zustande darstellen zu können, sind ohne Zweifel nur diese Säuren mit einem einzigen Atome Wasser.

Die flüchtigen organischen Säuren werden also im Allgemeinen durch die drei folgenden Formeln bezeichnet werden können:

$$RO_3 + H_2O,\ R'O_5 + H_2O,\ R''O_5 + 3H_2O.$$

Diese Classe von Verbindungen bietet uns also sehr bemerkenswerthe Analogien dar mit den besser studirten Säuren der Mineralchemie.

XXIX.

Neue Untersuchungen über das Salicin.

Von

PIRIA.

(Compt. rend. T. XVII. Nr. 4.)

Seit mehreren Monaten habe ich mit dem Salicin eine Reihe neuer Versuche angestellt, deren Zweck es war, die wirkliche chemische Constitution dieses merkwürdigen Körpers festzustellen und zugleich die Natur der Reaction aufzuklären, mittelst welcher so verschiedene Producte aus demselben entstehen. Ich kann jetzt behaupten, dass diese Fragen vollkommen gelöst sind, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass das Salicin betrachtet werden muss als eine Verbindung von Glycose mit einer andern organischen Substanz, welche man sehr leicht isoliren kann, wenn man das Salicin mit einer Lösung von Synaptas behandelt.

Nachdem man es einige Stunden damit in Berührung gelassen hat, schüttelt man es mit Aether, man decantirt die ätherische Auflösung, welche den neuen Körper enthält, und überlässt dieselbe der freiwilligen Verdampfung; die Glycose bleibt im Wasser aufgelöst.

Dieser Körper, welchen ich vorläufig *Salygénine* nenne, krystallisirt in grossen perlmutterartigen Tafeln. Die Eisenoxydsalze nehmen durch denselben eine tief indigblaue Farbe an. Verdünnte Säuren verwandeln ihn in der Wärme in *Salycetine*, ohne irgend ein anderes Product zu bilden, die oxydirenden Körper in Salicylwasserstoff, die Salpetersäure in Pikrinsäure. Die concentrirte Schwefelsäure theilt ihm eine intensiv rothe Farbe mit.

Diese Charaktere, verbunden mit denjenigen der Glycose, geben die Charaktere, welche das Salicin selbst besitzt, ganz so wie man, wenn die Eigenschaften einer Säure und einer Basis sich vereinigen, die Eigenschaften des Salzes hat, welches daraus entsteht.

Bekanntlich verwandeln die oxydirenden Körper das Salicin in Salicylwasserstoff. Aber wenn dieses stattbat, muss nicht allein

das Salygenin Wasserstoff verlieren, sondern der angewandte oxydirende Körper auch energisch genug sein, um die damit verbundene Glycose zu zerstören.

Wenn man sehr schwache Salpetersäure bei der gewöhnlichen Temperatur auf das Salicin einwirken lässt, so bleibt der durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Salygenin gebildete Salicylwasserstoff verbunden mit dem Zucker zurück.

Diese Verbindung ist eine neue Substanz, für welche ich den Namen *Helicine* vorschlage.

Das Helicin zersetzt sich sehr schnell in Salicylwasserstoff und in Glycose unter dem Einflusse des Synaptas, der Säuren und der Alkalien.

In meiner frühern Untersuchung habe ich eine krystallisirte Substanz analysirt, welche durch Einwirkung von Chlor auf das Salicin gewonnen worden war. Da in dieser Substanz das Chlor eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so war es vorauszusehen, dass man in ihm eine dem Salicin analoge chemische Constitution finden würde. In der That, wenn man diese Substanz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kochen lässt, so zersetzt sie sich in Glycose, welche aufgelöst bleibt, während ein rothgefärbter Körper alles Chlor in sich aufnimmt. Man kann sich auch direct diesen letztern verschaffen, indem man das Salygenin mit Chlor behandelt.

Folgendes sind die chemischen Formeln für die Zusammensetzung der angeführten Substanzen:

$C_{28}H_{32}O_8$ Salygenin
$C_{24}H_{40}O_{20}$ Zucker
$C_{52}H_{72}O_{28}$ krystallisirtes Salicin;

$C_{28}H_{24}O_8$ Salicylwasserstoff
$C_{24}H_{40}O_{20}$ Zucker
$H_6\ O_3$
$C_{52}H_{70}O_{31}$ Helicin;

$C_{28}H_{22}Cl_{10}O_8$ Salygenin, mit Chlor behandelt
$C_{24}H_{40}\ O_{20}$
$C_{52}H_{62}Cl_{10}O_{28}$ Chlorosalycin.

Die Resultate meiner Analysen differiren ein wenig von der Zusammensetzung, welche aus der für das Salygenin aufgestellten

Formel folgen würde. Diess rührt wahrscheinlich von der Veränderung her, welche die Substanz bei der Krystallisation in heissem Wasser erlitten hat, denn ich habe gefunden, dass, wenn man das in Wasser aufgelöste Salygenin zum Kochen bringt, es sich in eine neue Substanz umwandelt, welche ich noch nicht weiter untersucht habe. Ich hoffe, bald jede Art von Zweifel über diesen Gegenstand beseitigen zu können.

Endlich, wenn man das Salicin der Einwirkung einer concentrirtern Salpetersäure aussetzt, so erhält man nach Verlauf einiger Tage eine krystallisirte Säure, deren Silbersalz zur Formel hat:

$$AgO + C_{14}H_{10}N_2O_9,$$

welche gleich der der Anilinsäure ist + einem Aequivalent Wasserstoff.

Wenn man diese Säure in der Wärme mit Jod behandelt und dazu eine Auflösung von Kali setzt, so erhält man mit dem Kali in Verbindung eine neue Säure, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande bezeichnet wird durch die Formel:

$$C_{12}H_6N_2J_4O_5.$$

Es ist diess, wie man sieht, die vorhergehende Säure $C_{14}H_{10}N_2O_9$, welche 2 Aeq. Kohlensäure verloren hat, während 2 Aeq. Jod an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff getreten sind.

Diess sind die Hauptresultate einer ausführlichen Untersuchung, welche selbst ich nächstens zu publiciren gedenke.

Nachschrift.

Diese merkwürdige Untersuchung des Hrn. Piria über das Salicin, deren ausführlicher Mittheilung und Fortsetzung wir entgegensehen, wirft ein neues Licht auf die Constitution einer ziemlich verwickelten Verbindung.

Wie man sieht, hat Hr. Piria, eben so wie ich früher, die Nothwendigkeit empfunden, die Formel, welche das Salicin repräsentirt, zu ändern. Hr. Piria stellte früher die Formel $C_{21}H_{28}O_{11}$ für das krystallisirte Salicin auf. Ich fand diese nicht mehr übereinstimmend mit den Resultaten der Analyse, wenn man zu der Berechnung derselben die neue Bestim-

mung der Zusammensetzung der Kohlensäure anwendet, und glaubte die Formel $C_{28}H_{38}O_{15}$ aus den Versuchen ableiten zu müssen. Diese liess sich mit den Zersetzungsproducten des Salicins leicht in Einklang bringen. Es scheint, als ob auch sie verworfen werden müsste und eine neue, durch mehrere theoretische Gründe unterstützt, aufgenommen. Diese würde nach Hrn. Piria $C_{52}H_{72}O_{28}$ sein.

Diese giebt:

C_{52}	=	3900	54,55
H_{72}	=	450	6,29
O_{28}	=	2800	39,16
		7150	100,00.

Die procentische Zusammensetzung stimmt mit der überein, welche ich bei meinen zahlreichen Analysen gefunden habe, und zwar besser als die Formel, welche ich selbst entwickeln zu müssen glaubte (vergl. Journ. XXVI. S. 391, wo alle früheren Analysen zusammengestellt sind). Auch die Producte der trocknen Destillation des Salicins, welche ich gefunden habe, lassen sich aus der Piria'schen Formel ableiten, obwohl eine solche Ableitung immer mehr oder weniger eine Sache der Willkühr bleibt. Md.

XXX.

Ueber das ätherische Oel von Pinus Abies und über einige Bestandtheile der Canella alba.

Von

WOEHLER.

(Göttingische gelehrte Anzeigen. No. 137. 1843.)

1. *Pinus-Oel.* In einem Tannenwalde, bemerkt der Verf., riecht es nicht nach Terpentinöl; es ist ein angenehmerer, aromatischer Geruch, den man besonders in jungen Tannen bemerkt. Die Verwandlung des gewöhnlichen Terpentinöls in Pinusharz ist noch nicht künstlich bewirkt worden, obgleich sie an den Bäumen in dem ausfliessenden Terpentin vor sich zu gehen scheint und die Zusammensetzung des Oeles und des

Harzes in einer solchen Relation stehen, dass aus 8 Atomen Terpentinöl, durch Aufnahme von 6 At. Sauerstoff und Austreten von 2 At. Wasser, Pinusharz gebildet werden kann. Terpentinöl, mit schmelzendem Kalihydrat in Berührung gebracht, verwandelt sich nicht in Sylvin- oder Pininsäure. Vielleicht ist es nicht das gewöhnliche Terpentinöl, was der Baum erzeugt, sondern ein anderes isomerisches Oel von anderen Eigenschaften, das sich aber nach und nach von selbst oder in Folge der Gewinnungsweise in Terpentinöl umsetzt. Vielleicht auch sind in den verschiedenen Theilen des Baumes ungleiche Oele enthalten, in der Wurzel ein anderes als in den Zweigen. Herr Gottschalk zu Zellerfeld am Harze war so gefällig, eine Blase voll frischer, von den Nadeln befreiter, harzfreier junger Tannenzweige (von *Pinus Abies*) mit Wasser der Destillation unterwerfen zu lassen. Es wurde ein dünnes, farbloses Oel erhalten, im Geruche durchaus verschieden von Terpentinöl. Sein Geruch erinnerte sogleich an den der frischen Tannenzweige und -Nadeln, zugleich aber auch entfernt an den des fetten Lorbeeröles. Sein Siedepunct war = 167°. An der Luft trocknete es ziemlich schnell zu einem klaren Harzfirniss ein. Durch Destillation mit mässig starker Kalilauge veränderte es seinen Geruch nicht. Würde es aber mit krystallisirtem schmelzendem Kalihydrat destillirt, so nahm es so vollkommen den Geruch des Terpentinöls an, dass an seiner Umwandlung in dieses nicht zu zweifeln ist. Das Kali enthielt dann eine kleine Menge Harz.

Das aus den Tannenzweigen erhaltene rohe, aber entwässerte Oel gab bei der Analyse:

Kohlenstoff	87,07
Wasserstoff	11,89
Sauerstoff	1,04.

Eine Portion, die für sich langsam von diesem Oel abdestillirt worden war, gab:

Kohlenstoff	87,40
Wasserstoff	11,77
Sauerstoff	0,83.

Offenbar also ist das rohe Oel ein Gemenge von einem sauerstofffreien Oele mit einer kleinen Menge eines sauerstoffhaltigen. Diess bestätigte sich auch durch sein Verhalten zu

Kalium. Das Metall entwickelte in dem entwässerten kalten Oele nur wenige Minuten lang und nur schwach Wasserstoffgas, unter Bildung einer kleinen Menge einer hellbraunen gelatinösen Substanz, wodurch sich das Oel bräunlich-gelb färbte. Das Kalium blieb dann ferner unverändert und erhielt sich vollkommen blank; nur schwamm es zuletzt in dem Oele, während es anfangs darin untersank. Das Oel hatte nun einen ganz andern, weit angenehmern Geruch angenommen, der sich besonders zeigte, nachdem das Oel, getrennt von den Kaliumstücken, für sich destillirt worden war. Sein Geruch erinnerte nun in hohem Grade an den des Citronen- oder des Apfelsinenöls. Es war sehr dünnflüssig, stark lichtbrechend und hatte ebenfalls = 167° Siedepunct. Sein spec. Gewicht bei 20° C. war = 0,856. Es absorbirte unter Erhitzung salzsaures Gas in Menge, ohne aber, selbst nicht bei 0°, eine starre Verbindung damit zu bilden. Die Analyse dieses wohlriechenden Oeles zeigte, dass es dieselbe procentische Zusammensetzung wie Terpentinöl hat. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	88,38
Wasserstoff	11,78
	100,16.

2. *Canella alba.* Ueber einige Bestandtheile dieser Rinde sind von den Studirenden W. Meyer und v. Reiche in dem academ. Laboratorio Untersuchungen angestellt worden. Es geht zunächst daraus hervor, dass der zuerst von Petroz und Robinet in dieser Rinde beobachtete süsse, krystallisirbare Stoff in der That Mannit ist, in nichts vom gewöhnlichen Mannit verschieden. Die Rinde enthält eine sehr grosse Menge davon, wohl an 8 p.C. ihres Gewichtes. Kocht man sie mit Wasser aus und verdunstet die Flüssigkeit, so bekommt man eine grosse Menge eines bitterlich und kratzend schmeckenden Extractes, aus dem kochender Alkohol den Mannit auszieht, durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht farblos zu erhalten. Die in Alkohol unlösliche Masse enthielt unter Anderem Stärke und viele Salze, besonders Kalksalze.

Das *ätherische Oel* aus dieser Rinde war bis jetzt nicht untersucht. Es wurde durch Destillation mit Wasser erhalten. 10 Pfd. Rinde gaben ungefähr 12 Drachmen Oel. Es war leichter als Wasser und hatten einen starken gewürzhaften Ge-

ruch. Bei einer zweiten Darstellung, wobei eine kleinere Menge von Rinde angewandt und das übergegangene Wasser wiederholt cohobirt wurde, zeigte es sich, dass zuletzt ein Oel überging, das in Wasser untersank.

Die ganze Menge des erhaltenen Oeles wurde mit einer concentrirten Kalilauge unter häufigem Umschütteln einige Tage lang in Berührung gelassen, die Masse mit Wasser verdünnt und das Oel hierauf abdestillirt. Die grösste Menge des übergehenden Oeles schwamm auf Wasser, zuletzt aber kam ein Oel, welches darin untersank.

Von diesem schweren Oele wurde nur so wenig erhalten, dass nur eine Analyse davon gemacht werden konnte, und diese fiel nicht tadellos aus, daher sie unangeführt bleibt. Es hatte einen eigenen Geruch, nicht vergleichbar mit dem eines andern Oeles. Es liess sich durchaus nicht mit Kali verbinden.

Die Kalilauge, von der das Oel abdestillirt worden war, wurde von einer noch darauf schwimmenden kleinen Menge dunkelbraunen, halb verharzten Oeles abfiltrirt, dann mit Schwefelsäure gesättigt, wobei sie milchig wurde, und hierauf der Destillation unterworfen. Dabei ging, wiewohl nur in kleiner Menge, ein in Wasser untersinkendes Oel über, welches sich schon durch seinen Geruch hinreichend als *Nelkenöl* (Nelkensäure) charakterisirte. Er war leicht und vollständig löslich in Kali und wurde durch Säuren daraus wieder abgeschieden.

Das leichte Oel, welches die Hauptmenge des ganzen Oeles ausmachte, hatte einen gewürzhaften Geruch, sehr ähnlich dem des Cajeputöles. Es wurde mit Wasser einer fractionirten Destillation unterworfen.

Die erste übergegangene Portion hatte 180° Siedepunct. 0,234 Gr. gaben 0,238 Wasser und 0,645 Kohlensäure. Diess beträgt für 100 Theile:

Kohlenstoff	75,25
Wasserstoff	11,28
Sauerstoff	13,46.

Dieses Oel wurde für sich in einem Oelbade von 166° einer sehr langsamen Destillation unterworfen, bis die Hälfte übergegangen war.

0,215 Gr. von diesem flüchtigern Oele gaben 0,623 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

0,271 gaben 0,785 Kohlensäure und 0,286 Wasser, also:

	I.	II.
Kohlenstoff	79,12	79,09
Wasserstoff	11,58	11,71
Sauerstoff	9,30	9,20.

Diejenige Oelportion, die bei der fractionirten Destillation zuletzt übergegangen und im Geruche ebenfalls dem Cajeputöle sehr ähnlich war, hatte 0,941 spec. Gewicht und den hohen Siedepunct von 245°.

0,286 Gr. gaben 0,844 Kohlensäure und 0,278 Wasser.

0,236 Gr. gaben 0,696 Kohlensäure und 0,232 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	80,56	80,52
Wasserstoff	10,66	10,88
Sauerstoff	8,78	8,60.

Es ist zu bedauern, dass die zu kleine Menge Materials, die zur Verfügung stand, keine weiteren Versuche zur schärferen Trennung und zur genaueren Ermittelung der Zusammensetzung dieser verschiedenen Oele gestattete. Jedenfalls aber ist aus diesen Versuchen zu ersehen, dass die *Canella alba* mindestens 3, wahrscheinlich aber 4 verschiedene ätherische Oele enthält, von denen das eine bestimmt mit Gewürznelkenöl, und ein anderes wahrscheinlich mit dem Hauptbestandtheile des Cajeputöles identisch ist.

Die lufttrockene Rinde hinterliess nach dem Verbrennen 6 p. C. ihres Gewichtes Asche. Diese Asche enthielt über 85 p.C. kohlensauren Kalk, der also in Form eines pflanzensauren Kalksalzes in der Rinde enthalten gewesen sein muss. Sie enthielt nur eine Spur kohlensauren Alkali's und nur ungefähr $\frac{1}{2}$ p. C. Kieselerde. Dagegen enthielt sie viel phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Talkerde und phosphorsaures Manganoxydul, zusammen gegen $3\frac{1}{2}$ p.C.; ausserdem Salze von Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure mit Kali und Natron, ersteres im Verhältniss zum letztern wie 4 : 1; Eisenoxyd und Thonerde in geringer Menge.

XXXI.

Chemische Notizen.

Von

Dr. R. BOETTGER.

I. Ueber eine einfache Methode, Baumwollfäden in Leinengeweben nachzuweisen.

In Bezug auf die leichte Erkennung und Nachweisung der Baumwollfäden in Leinengeweben hat man in der neuesten Zeit vielfache Versuche angestellt; indess alle zur Zeit bekannt gewordenen Methoden tragen zu sehr den Stempel der Unvollkommenheit an der Stirn, als dass sie verdienten, empfohlen zu werden, ja die meisten sind so mangelhaft und unpraktisch, dabei der Gegenstand von solcher Wichtigkeit, dass man sich sogar von Seiten grösserer technischer Vereine veranlasst gesehen, Preise für die Beantwortung der Frage: „giebt es ein wirklich untrügliches Mittel, Baumwollfäden in Leinengeweben zu erkennen und mit Leichtigkeit nachzuweisen?" auszusetzen. Da ich nun selbst mehrfach schon sowohl von Privatpersonen wie von Handlungshäusern ersucht worden bin, diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuzuwenden, und mir es auch schon im eigenen Interesse, bei etwaigem Ankauf von Leinwand, von Wichtigkeit schien, ein einfaches Mittel kennen zu lernen, um ächte Leinwand von unächter, d. h. von absichtlich mit Baumwolle versetzter, zu unterscheiden, so habe ich mir es angelegen sein lassen, hierauf bezügliche Versuche anzustellen, die endlich nach lange vergeblichem Suchen und Probiren zu einem ganz erwünschten Resultate geführt haben. Ich werde nämlich sogleich nachweisen, dass man in der That die Leinenfaser von der Baumwollfaser, obgleich beide ihrer chemischen Constitution nach ganz identisch sind, unter Mitanwendung eines einfachen chemischen Mittels durch den blossen Augenschein zu unterscheiden im Stande ist.

Die bisher vorzugsweise in den technischen und chemischen Journalen angepriesenen und empfohlenen Mittel zur Erreichung des hier in Rede stehenden Zweckes bestanden in Folgendem: Man solle das zu prüfende Gewebe mit einer sehr gesättigten

Auflösung von Zucker und Kochsalz tränken, es trocken werden lassen und alsdann die blossgelegten sogenannten Einschussfäden und Kettenfäden anbrennen. Diejenigen Fäden, die nach dieser Procedur mit einer *grauen* Farbe verkohlten, seien Leinenfäden, diejenigen aber, die mit einer *schwarzen* Farbe verkohlten, Baumwollfäden. — Ich habe diese Angabe einer sehr sorgfältigen Prüfung unterworfen und dabei die empfohlenen Mittel in den mannigfaltigsten Mischungsverhältnissen in Anwendung gebracht, aber nie ein unzweideutiges Resultat hervorgehen sehen; die Probe stellt sich als so überaus mangelhaft und unsicher heraus, dass das Verfahren gänzlich zu verwerfen ist. — Ein anderes, nicht minder angerühmtes und, wie verlautet, von dem Carlsruher Gewerbevereine mit einem Preise gekröntes Mittel zur Erkennung einer Baumwollenmischung in Leinengeweben soll folgendes sein: Man schneide von dem zu prüfenden Gewebe ein kleines viereckiges Stückchen ab, streife an den Kanten auf der Ketten- und Einschussseite einige Fäden aus und suche die darin enthaltene Appretur durch Brühen mit siedendem Wasser, mit Seifenwasser oder alkalischer Lauge zu beseitigen. Hierauf bringe man das so vorgerichtete, mit einem Tuche hinlänglich getrocknete Stückchen Zeug in eine ungefähr ½ Zoll weite Glasröhre, welche man langsam durch Umdrehen über einer Weingeistlampe so lange erhitzt, bis der zu prüfende Gegenstand stark *strohgelb* erscheint. Weil die Körper durch die Wärme ausgedehnt werden, so sollen sich beim Einflusse derselben die durch das Spinnen etwas verdrehten Fasern des Flachses und Hanfes strecken und ihre natürliche und gerade Richtung wieder einnehmen, sie sollen sich fester an einander anlegen, wodurch zugleich der Faden dünner erscheine und sein Glanz vermehrt werde; die Fasern der Baumwolle dagegen, die ungleichmässig zusammengedrückt und vielfach hin und her gewunden seien, verdrehten sich bei besagter Erwärmung noch mehr, so dass sie, besonders so weit sie aus dem Gewebe hervorstünden, merklich dicker und wolliger würden. — Auch dieses Verfahren habe ich nach sorgfältiger und genauer Prüfung keineswegs als zweckdienlich erkannt und mit mir gewiss Alle, die nach diesen Angaben Versuche angestellt. — Selbst eine auf *mikroskopischem* Wege angestellte Analyse befriedigt in dieser Beziehung keineswegs, wie man bisher fast allgemein anzunehmen

geneigt war, denn abgesehen davon, dass es selbst für den, der mit mikroskopischen Untersuchungen wohl umzugehen weiss, in der That schwer hält, mit völliger Gewissheit einen Unterschied zwischen der Leinen- und der Baumwollfaser anzugeben und zu constatiren, so setzt ein Versuch der Art immer eine so grosse Vertrautheit mit jenem etwas complicirten Apparate und dabei einen Scharfblick des Experimentators voraus, dass billiger Weise ein grösseres Publicum davon zu dispensiren sein dürfte.

Mit der Erkennung der *Thierfaser* auf mikroskopischem Wege verhält es sich ganz anders, diese weicht nämlich in ihrer ganzen Structur zu auffallend von der Pflanzenfaser ab, als dass sie nicht sogleich, selbst von in mikroskopischen Untersuchungen weniger Geübten, mittelst jenes Apparates sollte erkannt werden können. Aber auch auf chemischem Wege lässt sich dieser Unterschied sehr leicht, besonders durch Anwendung von Salpetersäure, recht augenscheinlich nachweisen, indem bekanntlich Thierwolle wie überhaupt fast alle Thierstoffe durch Einwirkung von Salpetersäure mehr oder weniger stark dauernd *gelb* gefärbt werden, während Baumwolle, selbst bei längerer Einwirkung, von dieser Säure wenig oder gar nicht gelb gefärbt wird. Erhitzt man nämlich ein kleines Stück mit Baumwolle versetztes Wollengewebe nur einige wenige Minuten mit Salpetersäure, spült dasselbe mit Wasser ab, trocknet es zwischen Fliesspapier nur ganz oberflächlich und zieht dann einige Fäden auf der Ketten- und Einschussseite aus, so erkennt man ganz deutlich die Baumwollfäden an der weissen, die Wollenfäden an der gelben Farbe. Eine ähnliche Reaction suchte ich nun auch bei einem Gemisch von *Baumwolle* und *Leinen* zu Wege zu bringen. Salpetersäure war hier natürlich *nicht* an ihrem Orte; Aetzkalilösung von gewöhnlicher Concentration (d. h. 1 Th. Kalihydrat auf 6 bis 8 Th. Wasser), desgleichen hundert andere von mir in Anwendung gebrachte Salzlösungen und Säuren, gaben nie ein völlig genügendes Resultat, obwohl ich bei diesen Versuchen vorläufig schon erkannte, dass das Aetzkali vor allen geeignet sein möchte, dem gesuchten Ziele nahe zu kommen, denn es schien mir bisweilen, als ob die Holzfaser der Baumwolle unter gewissen Bedingungen ein etwas anderes Verhalten zeige zum Kali, als die Holzfaser des Leinen. Nach einem solchen vor-

läufigen Anhaltpuncte richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Concentrationsgrade der Kalilauge und fand endlich, dass eine *aus gleichen Gewichtstheilen Kalihydrat und Wasser bestehende Lösung* in der Siedehitze die *Leinenfaser* ziemlich stark *gelb* färbt, während die *Baumwolle fast ungefärbt* oder doch nur so wenig gelb gefärbt wird, dass man ohne die mindeste Täuschung schon mit unbewaffneten Augen beide recht wohl zu unterscheiden im Stande ist, so zwar, dass man von jedem einzelnen Faden in dem zu prüfenden Gewebe genaue Rechenschaft geben kann. Zu dem Ende bringe man ein etwa einen Quadratzoll grosses Stück von der zu prüfenden Leinwand in eine bereits *im heftigen Sieden* befindliche Mischung von *gleichen Gewichtstheilen Kalihydrat und Wasser*, lasse es hier *2 Minuten* lang liegen, nehme es hierauf mit einem Glasstäbchen heraus, drücke es *oberflächlich*, *ohne es vorher mit Wasser auszuwaschen*, leicht zwischen doppelt zusammengelegtem weissem Fliesspapier aus und zupfe nun auf der Ketten- und Einschusseite ungefähr 6 — 10 Fäden heraus. Hier erkennt man dann auf der Stelle, welche Fäden aus Baumwolle und welche aus Leinen bestehen; die *dunkelgelben* sind nämlich die *Leinen-*, die *weissen* oder *hellgelben* die *Baumwollfäden*.

Es versteht sich von selbst, dass diese (nie fehlschlagende) von einem Jeden überaus leicht auszuführende Probe nur anwendbar ist für *weisse* Gewebe, nicht aber für gefärbte.

II. Ueber die Anfertigung geräuschlos und mit Flamme verbrennender wohlriechender Papierzünder, so wie der sogenannten Reibzündhölzer ohne Schwefel.

Je öfter man sich mit Anfertigung und Untersuchung eines und desselben chemischen Präparates beschäftigt, desto vertrauter wird man bekanntlich mit den dabei erforderlichen Cautelen und Handgriffen, deren Umgehung nicht selten ein gänzliches Misslingen der anzustellenden Versuche zur Folge hat. Man weiss, dass die Anfertigung der Zündmasse zu den sogenannten Reibzündhölzchen lange Zeit von den Fabricanten derartiger Producte geheim gehalten wurde, und dass ich bereits schon vor mehreren Jahren auf besondere Veranlassung die Ergeb-

nisse meiner deshalb angestellten Untersuchungen vorzüglich über die so sehr beliebten, vollkommen geräuschlos verbrennenden Wiener Zündhölzer veröffentlicht habe. Seitdem hat man an verschiedenen Orten, hier und auswärts, Zündpräparate aller Art angefertigt und, in der Hauptsache meinen Angaben folgend, auch recht gute Resultate hervorgehen sehen. — Nachdem dieser Gegenstand einmal öffentlich angeregt, hielten auch Andere ihre bis dahin in diesem Felde gemachten Erfahrungen nicht ferner zurück. Es schien nun in der That, dass Alles, was man von einer ohne Geräusch und langsam abbrennenden Zündmasse verlangte, erschöpft sei, indess ergab sich bald, dass, falls man auch alle der Zündmasse angehörigen Ingredienzen sorgfältig bereitet und in gehörigen Mischungsverhältnissen mit einander verbunden, dennoch nicht selten die Masse bei ihrer Anwendung mancherlei Mängel zeigte; besonders war man nicht im Stande zu erklären, woher es komme, dass das eine Mal die Zündmasse an den Hölzern vollkommen trocken bleibt, das andere Mal aber ungewöhnlich stark Feuchtigkeit anzieht, sich abbröckelt und dann ihren Dienst gänzlich versagt. Alle diese scheinbar zufällig einwirkenden Umstände zu ermitteln, besonders aber das ganze Verfahren der Anfertigung noch mehr zu vereinfachen und wo möglich mit den wohlfeilsten Ingredienzen das bestmöglichste Präparat zu liefern, ward ich von verschiedenen Seiten veranlasst, zahlreiche und zum Theil viel Zeit raubende Versuche der Art anzustellen, deren Hauptergebnisse ich in den nachfolgenden Zeilen mitzutheilen mir erlaube. Im 2. Hefte meiner *Beiträge zur Phys. und Chemie*, auf S. 81, habe ich früherhin als das beste Mischungsverhältniss zu einer vollkommen geräuschlos verbrennenden Zündmasse 16 Gewichtstheile *arabisches Gummi*, 9 Th. *Phosphor*, 14 Th. *Salpeter* und 16 Th. fein geschlämmten *Braunstein* angegeben. Mir ward nun von einem Fabricanten unter andern die Aufgabe gestellt, eine Zündmasse zu prapariren, die bei gleicher rühmlicher Eigenschaft zu einem noch wohlfeileren Preise zu liefern sei. Nach mannigfachen Abänderungen sowohl in der Quantitätsbestimmung, wie in der Wahl der einzelnen Stoffe, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Menge des Phosphors bedeutend vermindert werden könne, dass ferner das theure arabische Gummi vollkommen durch guten Tischlerleim,

und der Braunstein oder die Mennige durch gewöhnlichen rothen Ocher recht wohl ersetzt werden könne. Am vortheilhaftesten hat sich folgende Zusammensetzung herausgestellt: 4 Th. *Phosphor*, 10 Th. *Salpeter*, 6 Th. *Leim*, 5 Th. *Mennige* (oder *Ocher*) und 2 Th. *Schmalte*.

Um nun hieraus eine gleichförmige, sich vollkommen ruhig entzündende und selbst nach langer Zeit nicht klebrig oder feucht werdende Zündmasse zu bereiten, verfahre man folgendermaassen: Man quelle 24 Stunden zuvor die abgewogene Menge Leim in ganz wenig Wasser auf, so dass derselbe die Gestalt einer weichen Gallerte zeigt, bringe diese in einen kleinen porcellanenen Mörser, den man durch eine untergestellte Lampe, oder auf einem Stubenofen, oder im Wasserbade so lange erwärmt, bis die Gallerte zerflossen; hierauf setze man die übrigen Bestandtheile, nämlich den Phosphor, Salpeter, die Mennige und Schmalte hinzu und reibe nun Alles *so lange anhaltend und unter fortwährendem Erwärmen des Mörsers mit einer porcellanenen Reibkeule durcheinander*, bis das Ganze *eine vollkommen homogene, fast Faden ziehende dickflüssige Masse bildet, und hüte sich ja, die Temperatur höher, als bis höchstens auf + 60° R. zu steigern.* Sobald nämlich die Masse einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, bemerkt man, dass sich einzelne Phosphorpartikelchen entzünden. Stimmt man in einem solchen Falle die Temperatur nicht sogleich herab, oder unterlässt man, die brennenden Phosphorpartikelchen mit der Reibkeule niederwärts in die flüssige Masse zu drücken oder auszulöschen, so erhält man nachher eine Zündmasse, die mehr oder weniger klebrig bleibt, indem durch das theilweise Entzünden des Phosphors dieser sich in Phosphorsäure verwandelt, von der bekannt ist, dass sie mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft condensirt und immer flüssiger wird. Hat man daher durch ein vorsichtiges Leiten der Temperatur und durch sorgfältiges anhaltendes Umrühren einer solchen partiellen Entzündung des Phosphors vorgebeugt, dann gewinnt man eine Zündmasse, die, auf Hölzer oder auf Schwamm aufgetragen, schon nach 8 bis 12 Stunden vollkommen trocken erscheint und auch fernerhin nicht merklich von der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft afficirt zu werden pflegt, be-

sonders wenn man einen recht guten Tischlerleim angewandt hatte.

Will man mit dieser Masse flammend verbrennende *Papierzünder*, die selbst einen *Wohlgeruch* verbreiten sollen, anfertigen, so hat man nichts weiter nöthig, als gewöhnliches *Schreibpapier* mit Benzoëtinctur auf beiden Seiten zu bestreichen, diese trocken werden zu lassen und dann mittelst eines kleinen Haarpinsels die Enden solcher Papierschnitzel mit der Zündmasse dünn zu bestreichen. Bei einer mässig starken Friction auf irgend einer rauhen Fläche entzündet sich dann die trockne Masse und entflammt auch kurz darauf das Papierstreifchen, ohne dass man nöthig hat, sich ursprünglich des Schwefels als Vermittler zur Entzündung des Papiers zu bedienen. Will man mit derselben Masse *Reibzündhölzchen* anfertigen, die, *ohne Schwefelüberzug*, sich sogleich nach dem Abbrennen der Zündmasse von selbst entflammen sollen, so erhitzt man in einem möglichst flachen Blechgefässe so viel weisses Wachs, dass dieses in seinem flüssigen Zustande darin etwa die Höhe von $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie erreicht, fasst dann ein Bündel (etwa 100 Stück) möglichst harzfreier Fichtenhölzchen, die sämmtlich an dem einen Ende in gleicher Linie stehen müssen, mit der rechten Hand, hält sie einige Secunden lang gegen eine schwach glühende Eisenplatte, um sie ein wenig *oberflächlich* zu verkohlen, und taucht sie dann sogleich ebenfalls auf einige Secunden in jenes stark erhitzte flüssige Wachs, zieht sie aus diesem schnell wieder hervor und schleudert durch eine kräftige, kurz geführte ruckweise Bewegung mit dem Arm alles überflüssige Wachs von den Hölzchen ab und tupft sie dann einzeln in die vorhin erwähnte Zündmasse. Nach genauer Befolgung des hier angegebenen Verfahrens erhält man Zündhölzer, die gar nichts zu wünschen übrig lassen.



III. Ueber die Gewinnung der Chromsäure in grossen schönen Nadeln.

Unter allen Methoden, die Chromsäure mit wenig Kosten darzustellen, verdiente bisher die von Dr. Fritsche mitgetheilte in jeder Beziehung den Vorzug, theils wegen ihrer leichten Ausführbarkeit, theils wegen des sichern Gelingens der im Ganzen

genommen sehr einfachen Operationen. Er wies bekanntlich nach, dass eine sehr concentrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit Leichtigkeit durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt werden könne, so zwar, dass der grösste Theil der Schwefelsäure, mit dem Kali zu einem schwefelsauren Salze sich verbindend, die Chromsäure als darin schwer löslich in Gestalt von prachtvoll roth gefärbten Schuppen sich abschied. Um die auf diese Weise abgeschiedene Chromsäure nun von der mechanisch ihr noch anhängenden Schwefelsäure sowohl, wie von dem schwefelsauren Kali zu reinigen, brachte man das Ganze in einen Glastrichter, dessen untere Oeffnung man zuvor locker mit Asbest oder Glasstückchen ausgelegt hatte, und liess die Säure hier auf dem mit einer Glasplatte bedeckten Trichter so lange liegen, bis sie zu einer halbtrocknen breiartigen Masse zusammengesintert war. Hierauf breitete man sie auf trocknen porösen Ziegelsteinen aus, bedeckte sie, um sie gegen Staub und vor Zersetzung zu schützen, mit einer Glasglocke und liess sie so lange hier liegen, bis sie als ein vollkommen trocknes Pulver erschien. In diesem Zustande enthielt sie aber immer noch eine grosse Menge schwefelsaures Kali, man musste sie deshalb noch ein- oder zweimal in wenig Wasser auflösen, von dem dabei sich abscheidenden schwefelsauren Kali trennen und, über Schwefelsäure hingestellt, umkrystallisiren. In einem solchen reinen Zustande erhielt man die Säure erst nach Verlauf von mehreren Wochen, und zwar meist nur in kleinen warzenförmigen Gruppirungen, niemals in bestimmten Krystallen.

Nach einer in der neueren Zeit von Warrington etwas abgeänderten Weise kann man diese Säure noch schneller und dabei in Krystallen, die nicht selten die Länge eines Zolles überschreiten, gewinnen, worauf ich hier nachträglich um so mehr meine Herren Collegen aufmerksam machen möchte, als deren Bereitungsweise in einigen deutschen Journalen zum Theil sehr mangelhaft mitgetheilt ist. Man verfährt am besten folgendermaassen: Man bereite sich in der Siedehitze eine vollkommen gesättigte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, lasse diese ungefähr 24 Stunden ruhig stehen, d. h. so lange, bis man bei mittlerer Temperatur keine Abscheidung von festen Krystallen mehr bemerkt. Von dieser in mittlerer Temperatur vollkommen gesättigten Lösung nimmt man genau *einen Raum*-

theil und giesst sie nach und nach in einem dünnen Strahle zu $1\frac{1}{2}$ *Raumtheilen concentrirter englischer Schwefelsäure*, unter fortwährendem Umrühren der Säure. Ist Alles eingetragen, so bedeckt man das Porcellangefäss, worin die Mischung vorgenommen wurde, augenblicklich mit einer gut schliessenden Holzplatte und lässt das Ganze ruhig stehen. Schon nach Verlauf von 1 bis höchstens 3 Stunden sieht man die Chromsäure in dem bis dahin erkalteten Gefässe in grossen, schön dunkelcarmoisinroth gefärbten Nadeln vollständig herauskrystallisirt. Die Krystalle sitzen ziemlich fest an den Innenwänden der Porcellanschale, so dass man mit grosser Leichtigkeit die übrige darüber stehende dunkel gefärbte Flüssigkeit, die man noch recht gut zur Entfärbung des Phosphors (nach Wöhler's Angabe) benutzen kann, davon durch schwaches Neigen des Gefässes abgiessen kann. Ist diess geschehen, so bringt man die Krystalle mit einem Porcellan- oder Glasspatel auf poröse Ziegelsteine und bedeckt sie mit einer weiten Glasglocke, bis sie vollkommen trocken erscheinen, was schon nach Verlauf von 24 Stunden geschehen zu sein pflegt. Eine so dargestellte, schön in Nadeln krystallisirte Chromsäure enthält nur noch Spuren von Schwefelsäure und kann leicht, Behufs analytischer Versuche, durch blosses einmaliges Auflösen in wenigem Wasser und Umkrystallisiren über Schwefelsäure vollkommen rein gewonnen werden.

IV. Darstellung des Chromoxyds in Gestalt von aufgerollten Theeblättchen.

Arnold Maus scheint, laut Poggendorff's *Annalen, Bd. IX. S. 131*, zuerst beobachtet zu haben, dass, wenn man doppelt-chromsaures Ammoniak gelinde erhitzt, eine momentane Zersetzung der ganzen Masse eintritt, so zwar, dass nur reines Chromoxyd im Rückstande bleibt. Vermehrt man kurz vor dem Eintritte der Zersetzung jenes Salzes die Hitze plötzlich, so soll, einer frühern Mittheilung von Unverdorben und Wöhler zufolge, diese Zersetzung sogar mit einer glänzenden Feuererscheinung verbunden sein. Diese Thatsache, an die mich zufällig vor längerer Zeit Dr. Buchner erinnerte, erregte besonders deshalb meine Aufmerksamkeit in einem hohen Grade,

als ich gern zu wissen wünschte, ob nicht vielleicht bei jener plötzlich erfolgenden Zersetzung auch ein Freiwerden von Elektricität werde nachgewiesen werden können. Wenn ich nun auch in dieser letztern Beziehung kein so glänzendes Resultat, wie diess eine mit so grosser Energie erfolgende Zersetzung jenes Salzes erwarten liess, habe hervorgehen sehen (indem ich bei einer auf dem Teller eines Elektroskops eingeleiteten Zersetzung jenes Salzes nur *Spuren* von freier Elektricität habe nachweisen können), so dürfte doch folgende kleine Beobachtung, die ich bei der Zersetzung jenes mehrerwähnten Salzes zufällig zu machen Gelegenheit hatte, Veranlassung zur Anstellung eines recht artigen Collegienversuches geben, den ich nicht genug empfehlen kann. Man stelle sich aus der vorhin angegebenen, in Nadeln krystallisirten Chromsäure krystallisirtes doppelt-chromsaures Ammoniak dar. Zu dem Ende löse man jene Säure in wenig Wasser auf, theile das Ganze in 2 Hälften, neutralisire die eine genau durch Ammoniak und setze zu dieser die andere Hälfte der Säure hinzu, stelle dann das Schälchen, worin die Mischung vorgenommen, über Schwefelsäure und bedecke das Ganze mit einer Glasglocke. Das doppelt-chromsaure Ammoniak gewinnt man, wenn man mit nicht gar zu geringen Quantitäten operirt, auf diese Weise nach Verlauf von 1 oder 2 Wochen in grossen granatroth gefärbten Krystallen, die, auf doppelt zusammengelegtem Fliesspapier in mittlerer Temperatur getrocknet, sich als vollkommen luftbeständig zeigen. Bringt man nun ungefähr 8 Gr. dieses krystallisirten (nicht gepulverten) Salzes in ein flaches Platinschälchen oder auf den Deckel eines porcellanenen Glühtiegelchens, den man, mit einem Zängelchen festhaltend, einige Secunden lang der Flamme einer einfachen Spirituslampe aussetzt, so sieht man sehr schnell eine höchst energische, aber vollkommen gefahrlose, mit einer starken Feuererscheinung begleitete Reaction eintreten, die Krystalle blähen sich nämlich auf und aus jedem derselben sieht man gewaltsam nach allen Richtungen hin grüne voluminöse Massen von Chromoxyd hervorquellen, *die ihrer Form nach eine so frappante Aehnlichkeit mit aufgerollten Theeblättern haben, dass selbst ein Kenner dadurch sich täuschen lassen dürfte.* Hält man das Platinschälchen gleich bei Beginn jener auffallenden Reaction über einen flachen Porcellanteller, so lässt sich das

ganze feste Zersetzungsproduct (das reine Chromoxyd) vollkommen unbeschädigt auffangen und kann so dem Zuhörerkreise überreicht werden. Ich pflege den Versuch, dessen Ausführung gewiss Niemanden gereuen dürfte, gewöhnlich, wenn von der Darstellung des Chromoxyds die Rede ist, anzustellen und verbinde damit gleichzeitig noch einen andern, nicht minder interessanten Versuch. Man menge nämlich recht innig 48 Gewichtstheile Schiesspulver mit 240 Th. vollkommen staubtrocknem doppelt-chromsaurem Kali und 5 Th. eben so trocknem Salmiak, pulvere Alles recht sorgfältig und siebe es durch ein ganz feines Haarsieb. Füllt man mit dieser trocknen Masse ein unten etwas spitz zugehendes Weinglas, bedeckt diess mit einem flachen Eisenbleche und dreht dann das Glas um, so lässt sich bei etwas vorsichtiger Manipulation der Inhalt des Glases in Gestalt eines Kegels aufrichten. Legt man auf diesen dann ein kleines Stück brennenden Schwammes, so sieht man den ganzen Kegel bis zur Basis herab, gleich einem kleinen feuerspeienden Berge, langsam verglimmen. Laugt man hierauf die noch glühende rückständige grauschwarz aussehende Masse mit Wasser aus, so resultirt ein prachtvoll hellgrün aussehendes Chromoxyd in Pulverform.

V. *Einige Bemerkungen über das Vernickeln und Verplatiniren der Metalle auf galvanischem Wege.*

Seitdem man angefangen, die Naturwissenschaften mehr für das praktische Leben auszubeuten und in Künsten sowohl wie in Gewerben eine rationellere Praxis einzuführen, darf es uns nicht mehr wundern, dass selbst Männer, die sonst nur rein speculativen Untersuchungen zugänglich waren, gegenwärtig nicht selten mit grossem Eifer und grosser Ausdauer auch die praktischen Seiten der Naturwissenschaft zu cultiviren angefangen. Aller Orten beschäftigt man sich, wie bekannt, gegenwärtig mit der Vervollkommnung der Galvanoplastik, der Galvanographie und der Kunst, auf galvanischem Wege Ueberzüge edler Metalle auf unedeln zu erzeugen. Die letztere Kunst namentlich hat, seitdem uns Elkington und Ruolz auf eine neue Classe von Salzen aufmerksam gemacht, die bei ihrer galvanischen Zerlegung Behufs der Vergoldung, Versilberung und

flüssig ist wie das Iridium und Mangan, überhaupt ausser vor dem Knallgasgebläse durch kein Feuer, selbst nicht im Porcellanofenfeuer, in Fluss gebracht werden kann, auch an der Luft sich nicht oxydirt, so dürfte vielleicht die Gewinnung dieses in reinem Zustande so seltenen Metalles auf galvanischem Wege, in Blechform, z. B. Behufs der Anfertigung von Magnetnadeln und dergleichen, von den Technikern nicht ganz unberücksichtigt gelassen werden. Zur Erreichung dieses Zweckes wird man jedenfalls wohl nur einen mässig starken, dabei aber ziemlich constant wirkenden Strom in Anwendung bringen dürfen.

Zur Gewinnung des hier in Rede stehenden Nickelsalzes genügt vollkommen das im Handel vorkommende unreine Nickelmetall. Man löse es zu dem Ende in Salpetersäure auf, lasse einige Zeit hindurch einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung streichen, um wo möglich alles Kupfer und Arsenik auszuscheiden, und fälle dann die filtrirte Lösung durch kohlensaures Natron, löse hierauf das wohl ausgesüsste kohlensaure Nickel in verdünnter Schwefelsäure auf und stelle das Ganze über Schwefelsäure unter einer Glasglocke zum Krystallisiren hin. Die festen Krystalle pulvere man und überschütte sie in einer Flasche nach und nach mit so viel Ammoniakflüssigkeit, als zu deren Auflösung nöthig ist. Man erhält so eine prachtvoll dunkelblau aussehende Flüssigkeit, die zu vorerwähntem Zwecke unmittelbar angewandt werden kann.

Was das *Verplatiniren* des Kupfers und Messings betrifft, so hat Ruolz hierzu bekanntlich eine Auflösung von Chlorplatin-Kalium in Aetzkalilauge empfohlen, indess bemerkt schon Petzholdt in seiner unlängst über diesen Gegenstand erschienenen Brochüre, dass er nichts unversucht gelassen, um eine *weisse* und den Säuren widerstehende Verplatinirung auf die von Ruolz angegebene Weise herzustellen, alle seine Versuche seien in dieser Hinsicht verunglückt. Diese Aeusserung Petzholdt's, so wie meine eigenen, lange Zeit hindurch fortgesetzten, sich aber ebenfalls keines besonders günstigen Erfolgs erfreuenden Versuche veranlassten mich, diesem Gegenstande schon seit längerer Zeit eine noch grössere Aufmerksamkeit als bisher zuzuwenden.

Man wird sich erinnern, dass ich schon vor mehreren Jahren öffentlich zur Sprache gebracht, man könne Kupfer und

Messing auf sogenanntem nassem Wege, und zwar *ohne* Mitanwendung eines galvanischen Stromes, mit einer dünnen, vollkommen weissen Schicht Platins bekleiden, wenn man jene blank gescheuerten Metalle in Wasser koche, worin man 1 Th. Platinsalmiak und 8 Th. gewöhnlichen Salmiak aufgelöst hatte. Die auf solche Weise behandelten metallenen Gegenstände sieht man schon innerhalb weniger Secunden sich mit einem fest haftenden spiegelblanken Platinüberzuge bekleiden, indess ist diese Platinschicht niemals so dick, dass sie Säuren vollkommen widersteht. Versucht man nun, dieselbe Salzlösung Behufs einer dickern Platinablagerung mittelst eines galvanischen Stromes zu zerlegen, so gelingt der Versuch weit unvollkommener. Die kupfernen oder messingenen Gegenstände, die mit dem negativen Pole der Säule im Contacte stehen, umkleiden sich nämlich in ganz kurzer Zeit mit einem missfarbenen schwärzlichen Ueberzuge, mit sogenanntem Platinschwarz. Ein ähnliches, obwohl etwas besseres Resultat erhielt ich, wenn ich mich einer Chlorplatin-Natriumlösung bediente, indess wollte mir auch hiermit niemals gelingen, den Platinüberzug in vollkommen metallisch glänzendem Zustande auf Kupfer- und Messingflächen hervorzubringen. Andere Salzlösungen verhielten sich ähnlich, mit Ausnahme einer in der Siedehitze bereiteten Lösung von gewöhnlichem Platinsalmiak in Wasser, der noch einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit in mässig erhitztem Zustande hinzugefügt wurden. Bekanntlich ist das Ammoniumplatinchlorid in Wasser von mittlerer Temperatur nur wenig löslich, in siedend heissem Wasser dagegen weit mehr. Setzt man nun zu einer solchen Solution, nachdem sie etwas erkaltet, einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit und unterwirft dieselbe in noch etwas erwärmtem Zustande der Wirkung einer constanten Batterie, so sieht man das Platin sich in einem festen Zusammenhange und dabei vollkommen metallisch glänzend auf die mit der negativen Elektrode verbundenen Kupferflächen niederschlagen, eine Beobachtung, die ich zwar schon vor 1½ Jahren gemacht, indess erst in einer der Sectionssitzungen für Chemie auf der vorjährigen Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Mainz speciell zur Sprache gebracht, und die auch, wenigstens theilweise, von Prof. Fehling bestätigt wurde; ich sage absichtlich theilweise, weil von demselben, seiner Versicherung zufolge, noch nie-

mals eine so starke Ablagerung jenes edlen Metalles auf Kupfer habe erzielt werden können, dass sie kochender Salpetersäure vollkommen widerstanden hätte. Ich kann jedoch versichern, dass ich ein kupfernes, vorher völlig spiegelblank abgedrehtes, nicht die mindesten Risse oder Unebenheiten zeigendes und nachher polirtes Schälchen mittelst dieser Lösung mit einer ziemlich starken Schicht spiegelglänzenden Platins bekleidet, und nachdem ich hierauf den Platinüberzug nochmals mit dem Polirstahle sorgfältig überstrichen und das Schälchen von Neuem der Stromwirkung einige Zeit hindurch ausgesetzt, ich ein platinplattirtes Schälchen erhielt, in welchem die stärkste Salpetersäure anhaltend gekocht werden konnte, ohne dass im mindesten ein Angriff der Säure auf das darunter liegende Kupfer bemerkbar gewesen wäre. Das einzige Unangenehme bei Anwendung jener Platinsalzlösung ist das, dass man, da dieselbe im Ganzen genommen doch immer nur wenig platinhaltig ist, sich genöthigt sieht, die von Metall schnell erschöpft werdende Flüssigkeit oftmals durch frisch bereitete zu ersetzen.

VI. Wie entfernt man am leichtesten die mittelst sogenannter chemischer Zeichentinte auf Leinwand aufgetragenen Schriftzüge?

Ich erinnere mich, vor einiger Zeit in irgend einer chemischen oder technischen Zeitschrift eine Mittheilung in Bezug auf obige Frage gelesen zu haben, deren Beantwortung dahin ging, man solle zu dem besagten Zwecke sich des *Königswassers* bedienen. Abgesehen davon, dass wohl schwerlich dieses heroische Aetzmittel in der Frauenwelt, namentlich zur Entfernung der Zeichen und Namen aus *feinen Battist- und Leinentüchern*, je wird allgemeinen Eingang finden, kann man selbst einen Zweifel an der Wirksamkeit desselben kaum unterdrükken. Ohne jedoch selbst hierüber specielle Versuche angestellt zu haben, will ich, jene Angabe ganz auf sich beruhen lassend und eines absprechenden Urtheils darüber mich enthaltend, lieber unmittelbar zur Mittheilung eines in dieser Hinsicht durchaus *sicher* zum Ziele führenden und dabei vollkommen unschädlichen Mittels schreiten, das Vielen, und unter diesen gewiss auch den Chemikern, sehr erwünscht sein dürfte. Das Mittel

besteht einfach *in einer etwas concentrirten Lösung des Liebig'schen Cyankaliums.* Hierbei erlaube ich mir jedoch zu bemerken, dass bei der Darstellung dieses Salzes ja ein von schwefelsaurem Kali freies Kaliumeisen-Cyanür angewandt werde, um während des Glühprocesses der Entstehung einer Schwefelverbindung, die zu unserem Zwecke störend wirken würde, gänzlich vorzubeugen. Diese Vorsicht bei Anfertigung des Cyankaliums sollten namentlich auch die Darsteller von Gold- und Silbersolutionen Behufs der galvanischen Vergoldung und Versilberung nie ausser Acht lassen. Schriftzüge, mit sogenannter chemischer Zeichentinte auf weisses Leibgeräth, Tisch-, Handtücher u. s. w. schon vor vielen Jahren aufgetragen, wurden bei Behandlung mit einer etwas concentrirten Lösung jenes Cyankaliums, unter schwachem Reiben des Zeuges, *ohne irgend eine Läsion selbst beim feinsten Zeuge wahrzunehmen, in sehr kurzer Zeit gänzlich entfernt.* Hatte man sich bei der Bereitung jener Zeichentinte vielleicht eines geringen Zusatzes von gewöhnlicher schwarzer Schreibtinte bedient (was man manchmal zu thun pflegt, um die frischen Schriftzüge beim Auftragen besser wahrnehmen zu können), so muss man den von der Leinwand zu vertilgenden Fleck oder die Zeichen nachgehends noch mit einer heissen concentrirten Lösung von Sauerkleesalz behandeln. Auf gleiche Weise lassen sich durch mehrerwähnte Salzlösung auch die durch Silber- und Goldsalzlösungen auf der *Haut* erzeugten schwarzen und röthlichen Flecke mit grosser Leichtigkeit entfernen, nur hüte man sich in diesem letztern Falle, jenes Mittel auf *wunde* Stellen der Haut zu bringen, indem dadurch sehr leicht nachtheilige Wirkungen entstehen können.

VII. *Woher kommt es, dass der Platinschwamm im Döbereiner'schen Feuerzeuge seinen Dienst so oft versagt, und wie lässt sich diesem vorbeugen?*

Ich habe neulich die Beobachtung gemacht, dass es zur Füllung und Instandsetzung der so sehr beliebten Döbereiner'schen Platina-Zündmaschinen keineswegs einerlei ist, ob man sich dazu der *englischen, nicht rauchenden,* oder der *Nordhäuser, rauchenden Schwefelsäure* bedient. Bekanntlich wurde

von mir schon vor 10 Jahren zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass verschiedene Gasarten, namentlich Ammoniakgas, Schwefelwasserstoffgas u. s. w., die merkwürdige Eigenschaft haben, die Zündkraft des Platinschwamms gänzlich zu vernichten. Da ich nun gefunden, dass die im Handel vorkommende *gewöhnliche rauchende* Schwefelsäure fast ohne Ausnahme, wenn sie mit Wasser verdünnt wird, schweflige Säure entwickelt, die *englische, nicht rauchende* Säure aber nicht oder nur höchst selten, bei ihrer Vermischung mit Wasser, schweflige Säure frei werden lässt, so giebt diess einen Fingerzeig, sich für die Folge zur Füllung der Döbereiner'schen Zündmaschine niemals der rauchenden, sondern der *englischen, nicht rauchenden Schwefelsäure* zu bedienen. Es ist bekannt, dass die schweflige Säure durch Wasserstoffgas im *status nascens* grösstentheils in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, mithin muss auch bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure, Behufs der Darstellung von verdünnter Säure, die Zündkraft des Platinschwamms in jenem Feuerzeuge so ausserordentlich geschwächt werden, dass er in sehr kurzer Zeit völlig unbrauchbar wird, wovon ich mich hinlänglich überzeugt zu haben glaube. Um sich von der Wahrheit des Gesagten zu überzeugen, braucht man nur in dem Marsh'schen Apparate über einige Stückchen destillirten Zinks ein wenig verdünnte, aus der *rauchenden* Säure dargestellte Schwefelsäure zu schütten und dann über das Gasausströmungsröhrchen ein mit essigsaurem Bleioxyd schwach getränktes Stück weissen Fliesspapiers zu halten, um sogleich eine starke Bräunung desselben eintreten zu sehen; ja durch den *Geruch* schon lässt sich die Anwesenheit von Schwefelwasserstoffgas in diesem vorliegenden Falle ganz deutlich erkennen, was jedoch, wie gesagt, nicht der Fall ist, wenn man sich zu jenem Versuche der aus englischer Säure bereiteten verdünnten Schwefelsäure bedient.

VIII. *Einfache Nachweisung, ob Schreibpapier mit vegetabilischem oder mit animalischem Leime geleimt worden.*

Jüngst ward ich von einem mir befreundeten Papierhändler ersucht, ihm doch ein ganz einfaches Verfahren anzugeben, wodurch man erkennen könne, ob ein Schreibpapier mit vege-

tabilischem oder mit animalischem Leime geleimt sei. Da derselbe bei näherer Erkundigung unter vegetabilischem Leime eine *Stärkemehlappretur* zu verstehen gab, so lag natürlich ein längst bekanntes Mittel nahe, dessen ich hier gar nicht Erwähnung würde gethan haben, wenn ich nicht selbst durch mehrere angestellte Versuche wahrhaft erstaunt wäre darüber, dass gegenwärtig fast alle feineren Sorten Schreib- und Briefpapier, besonders die geglätteten Sorten und das Maschinenpapier, beim einfachen Benetzen mit einer wässrigen Jodlösung und dem gleich darauf erfolgenden Blauwerden sich lediglich als mit Stärkemehl geleimt zu erkennen geben. Die älteren und zwar die mittelfeinen, aus holländischen Papierfabriken bezogenen Papiersorten fand ich fast durchgehends mit animalischem Leime geleimt. Man wird sich also einer wässrigen Jodlösung recht gut als sympathetischer Tinte, zum Schreiben auf unsere feineren Papiersorten angewandt, bedienen, auch solches Papier wohl zu Reactionsversuchen auf Jod mit Vortheil benutzen können.

IX. *Ueber eine auffallende Krystallisationserscheinung bei der Bildung des Chlorbleies.*

Eine merkwürdige, höchst interessante und dabei ganz analoge Krystallisationserscheinung wie bei der Bildung des sogenannten Glauber'schen Eisenbaumes, auf welche ich vor mehreren Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte, gewahrt man unter gewissen Umständen bei der Bildung des Chlorbleies. Löst man nämlich in der Wärme genau 1 Gewichtstheil krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd in 4 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf und bringt die erkaltete Salzlösung in einen mit einem flachen oder noch besser vertieften Boden versehenen Glascylinder von ungefähr 3 Zoll Weite und 4 Zoll Höhe und wirft dann ein recht *festes compactes* Stück gewöhnlichen sublimirten Salmiaks von der Grösse eines halben Quadratzolles in jene Salzlösung, so sieht man auf der Stelle von dem Salmiak aus kleine Luftbläschen und mit diesen zugleich eine grosse Anzahl dünner weisser Streifen durch die Flüssigkeit hindurch in die Höhe steige[illegible] [illegible]issen Streifen (mechanisch emporgerissene Chlorblei[illegible] [illegible]nehmen von Minute zu Minute

an Consistenz sowohl wie an Höhe und Mannigfaltigkeit der Form so zu, dass sie schon nach Verlauf von etwa 1/4 Stunde zu der bedeutenden Höhe von nicht selten 3 bis 4 Zoll emporgeschossen und dann *die frappanteste Aehnlichkeit von kleinen Bäumchen mit den mannigfaltigsten Verästelungen zeigen.* Diese Bäumchen haben eine solche Festigkeit, dass man sie bei behutsamer Entfernung der Salzlösung, worin sie entstanden, in fester Gestalt *erhalten* kann. Bekanntlich sieht man das Chlorblei beim Vermischen einer Bleisalzlösung mit einer Salmiaksolution stets nur in Gestalt eines feinen weissen Pulvers auftreten, während bei genauer Befolgung des hier angegebenen Verfahrens derselbe Körper in festen, ziemlich regelmässig geformten Gestalten auftritt. Diese in der That ungemein überraschende und interessante Erscheinung dürfte einfach folgendermaassen zu erklären sein. In den Zwischenräumen des festen sublimirten Salmiaks sind Luftbläschen enthalten; wirft man nun einen solchen festen Krystall in jene Salzlösung, so bildet sich anfänglich nur auf der *Oberfläche* dieses Krystalles eine dünne Haut von Chlorblei, diese wird nach und nach durch den Druck der Flüssigkeitssäule durchbrochen, die Luftbläschen im Salmiak werden verdrängt, reissen bei ihrem Entweichen Salmiakpartikelchen mechanisch mit in die Höhe, diese lösen sich auf, werden in demselben Momente zersetzt, und so den aufwärts sich bewegenden Luftbläschen folgend, häuft sich ein Partikelchen Chlorblei auf das andere und bildet endlich eine ziemlich fest zusammenhängende Vegetation. Da das ganze Phänomen eben so belehrend als unterhaltend ist und dabei schon innerhalb weniger Minuten hervorgerufen werden kann, so wollte ich hier auf dasselbe als anzustellenden Collegienversuch aufmerksam zu machen nicht unterlassen.

XXXIII.

Ueber die neuen Metalle, Lanthan und Didym, welche mit dem Cer, und über Erbium und Terbium, welche mit der Yttererde vorkommen.

Von

C. G. MOSANDER.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. October 1843. p. 241.*)

Obwohl ich in Folge der unvollkommenen Natur der durch meine Untersuchungen über Cer und Lanthan erhaltenen Resultate nicht die Absicht hatte, bei gegenwärtiger Gelegenheit darüber zu sprechen, so schien mir doch, nachdem ich die interessanten Mittheilungen von Professor Scheerer vernommen hatte, dass es nützlich sein könnte, einige bei meinen Arbeiten erhaltenen besonderen Resultate allgemeiner bekannt zu machen, besonders auch darum, weil der Vortheil daraus entspringen kann, dass andere Chemiker, nachdem sie mit dem, was ich darlegen will, bekannt geworden sind, vielleicht die kostbare Zeit ersparen können, die sie sonst vergebens darauf verwenden könnten.

Als ich vor sechzehn Jahren einige Versuche über das Cer anstellte, so kamen mehrere Umstände vor, welche mich zu der Annahme leiteten, dass das Ceroxyd von einem andern Oxyde begleitet sei, welches mir jedoch nicht gelang abzuscheiden, und der Mangel an Materialien hinderte mich, die Untersuchung weiter fortzusetzen. Als ich mir vor einigen Jahren eine Menge von Cerit und Cerin verschafft hatte, bereitete ich daraus das Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxyd mit schwefelsaurem Kali, das mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali so lange gewaschen wurde, bis die durchgehende Flüssigkeit mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Natron keine Spur von einem Niederschlage gab. Ich glaubte, dass ich auf diese Weise ein reines, von allen fremdartigen Substanzen freies Salz erhalten könnte. Das Doppelsalz wurde nachher auf nassem Wege durch kohlensaures Natron zersetzt und aus dem auf diese Weise erhaltenen Ceroxydul alle Präparate gemacht, die jetzt erwähnt werden sollen.

Nach einer langen Untersuchung der verschiedenen Salze des Ceroxyduls gelang es mir nicht, ein Salz zu entdecken, welches hauptsächlich aus dem angenommenen neuen Oxyde bestand, dessen Gegenwart jedoch bei den Versuchen immer wahrscheinlicher schien. Da bekanntlich das Cer zwei Oxyde giebt, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass, wenn man Ceroxydulhydrat, mit Wasser gemischt, der Wirkung des Chlors aussetzte, sich Ceroxyd bilden würde, während das mehr elektropositive Metalloxyd sich wahrscheinlich in der Flüssigkeit auflöste. Und auf diese Weise gelang es mir zu meiner Zufriedenheit. Als das Chlor in die Flüssigkeit trat, so änderte sich bald das Aussehen des Ceroxydhydrats, das Volumen verminderte sich, und ein schweres, glänzendes, gelbes oder vielmehr orangegelbes Pulver fiel nieder. Wird, wenn das Chlor keine Veränderung mehr hervorzubringen scheint, die Flüssigkeit filtrirt, so erhält man eine farblose Auflösung, welche einen starken Geruch nach unterchloriger Säure besitzt, aus der beim Zusetzen von Kalihydrat im Ueberschusse sich ein Niederschlag bildet, welcher, auf dem Filter gesammelt, weiss oder fast violett ist. Dieser Niederschlag fängt aber bald an, beim Zutritt der Luft gelb zu werden. Wird der Niederschlag wieder mit Wasser gemischt und Chlor hineingeleitet, so löst sich der grössere Theil auf, während sich eine neue Portion des gelben Oxyds bildet und unaufgelöst bleibt. Die filtrirte Lösung bildet mit Aetzkali wieder einen Niederschlag, welcher wie zuvor mit Chlor behandelt wird, und dieses wiederholt man fünf- oder sechsmal, worauf endlich Kalihydrat aus der Auflösung ein Oxyd fällt, das beim Aussetzen an die Luft durchaus nicht gelb wird, und das, in Wasser suspendirt, sich beim Hineinleiten von Chlor völlig auflöst, ohne eine Spur von ungelöstem gelbem Oxyde zurückzulassen. Dieses Oxyd, welches sich weder durch die Luft noch durch Chlor höher oxydirt, war es, welchem ich den Namen Lanthan gab, nach dessen Darstellung ich bei näherer Bekanntschaft mit seinen Eigenschaften eine einfachere Methode seiner Darstellung anwandte. Die starken basischen Eigenschaften des neuen Oxyds boten ein leichtes Mittel dar, es von dem Ceroxyd abzuscheiden, durch Behandlung des rothbraunen Oxyds, welches man durch Erhitzen des sogenannten salpetersauren Ceroxyduls erhält, mit

75 bis 100 Theile Wasser verdünnter Salpetersäure. Eine bis zu diesem Grade verdünnte Säure lässt den grössern Theil des rothbraunen Oxyds unaufgelöst, und aus der so erhaltenen Auflösung erhielt ich das Lanthanoxyd, dessen ich mich bei meinen Versuchen im Jahre 1839 bediente. Einige von mir erhaltene Resultate wurden unglücklicher Weise dem Publicum bekannt. Wenn wir das Oxyd eines bisher unbekannten Körpers finden, so ist im Allgemeinen nichts leichter, als die Bestimmung der Mengen des Körpers, und ich hoffte daher, in einer sehr kurzen Zeit eine vollständige Nachricht von meinen Versuchen geben zu können. Ich hatte mich aber hierin sehr geirrt. Das, was zuerst der chemischen Untersuchung einigen Werth verleiht, ist die Gewissheit, dass der untersuchte Gegenstand rein, d. h. frei von fremdartigen Substanzen ist. Ich war noch nicht in den Details meiner Untersuchung sehr fortgerückt, als es sich ergab, dass, was ich zuerst für reines Lanthanoxyd hielt, in der That ein Gemenge von dem neuen Oxyde mit einer Anzahl anderer Substanzen war, so dass es mir bei meinen Versuchen gelang, nicht weniger als sieben verschiedene Substanzen nach einander abzuscheiden. Die erste war, zu meinem grossen Erstaunen, Kalk in nicht beträchtlicher Menge, und ich fand, dass schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Kali ein nicht sehr lösliches Doppelsalz bilden. Nachher wurden die folgenden Oxyde allmählig abgeschieden durch Anwendung verschiedener Mittel, namentlich Eisenoxyd in grosser Menge, Kupfer-, Zinn-, Nickel-, Ceroxyd und ein Körper, der einige Aehnlichkeit mit Uran u. s. w. hat. Aber selbst das nach Abscheidung aller dieser Substanzen zurückbleibende Oxyd liess mich in fast derselben Lage, in der ich mich im Anfange meiner Untersuchungen befand, so dass, ob ich gleich am Ende des Jahres 1839 bereits glücklich genug gewesen war, ziemlich reines Lanthanoxyd zu erhalten, ich erst bis zum Anfange des folgenden Jahres im Stande war, mit einiger Leichtigkeit eine grössere Menge davon zu erhalten. Aber ungeachtet aller meiner Anstrengungen ist es mir noch nicht gelungen, mit einigem Grade von analytischer Genauigkeit eine Methode zur Abscheidung des Lanthans von Cer u. s. w. zu entdecken.

Das Lanthanoxyd besitzt bei dem Grade von Reinheit, in dem ich es bis jetzt habe erhalten können, folgende Eigenschaften: Es hat eine helle Lachsfarbe oder fast weisse Farbe,

ist aber nicht im geringsten röthlich oder braun und behält in offenen oder verschlossenen Gefässen bei Rothglühhitze oder Weissglühen sein Aussehen unverändert bei. Die wenige Farbe scheint durch einen geringen Rückstand von einer fremdartigen Substanz zu entstehen. Das Oxyd ändert, wenn es auch kurz vorher bis zum Weissglühen erhitzt wurde, bald sein Aussehen im Wasser, wird schneeweiss, voluminöser und verändert sich nach 24 Stunden in der gewöhnlichen Temperatur der Luft in ein leicht in Wasser suspendirtes Hydrat. Mit siedendem Wasser findet diese Veränderung sehr schnell statt und beginnt sogleich. Das eben erst erhitzte Oxyd sowohl als das Hydrat stellt auf feuchtem rothem Lakmuspapier die blaue Farbe wieder her. Lanthanoxyd wird von selbst sehr verdünnten Säuren leicht aufgelöst. Salze, die sich durch die Verbindung des Lanthanoxyds mit farblosen Säuren bilden, sind ganz farblos, eben sowohl wie die concentrirtesten Auflösungen derselben. Die Lanthansalze haben einen süssen, etwas adstringirenden Geschmack und die Auflösung derselben kann durch Zusetzen von schwefelsaurem Kali in hinreichender Menge vollständig gefällt werden, weil das aus schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Kali bestehende Doppelsalz in einer mit schwefelsaurem Kali gesättigten Auflösung ganz unlöslich ist. Das Atomgewicht des Lanthans hat, wie es sich bisher in den meisten Fällen ergeben hat, um 680 herum geschwankt. Diese Zahl besitzt jedoch keinen wissenschaftlichen Werth, so lange man, wie ich bereits bemerkt habe, noch kein völlig reines Oxyd erhalten hat.

Von den gebildeten Salzen will ich blos einige der am meisten charakteristischen kürzlich beschreiben. Schwefelsaures Lanthanoxyd krystallisirt in kleinen sechsseitigen, durch sechsseitige Pyramiden begrenzten Prismen, welche drei Atome Krystallwasser enthalten. Dieses Salz hat dieselbe Eigenthümlichkeit wie die schwefelsauren Salze von Yttererde, Thonerde und anderen Oxyden derselben Classe, dass sie nämlich im warmen Wasser weit weniger löslich als im [illegible] Bei 73,4° F. erfordert ein Theil des wasserfrei[illegible] Lanthanoxyds 42½ Theile Wasser zur A[illegible] dendem Wasser erfordert aber ein Theil [illegible] gefähr 115 Theile.

Die Krystalle lösen sich sehr lang[illegible]

Salz löst sich aber sogleich auf. Das wasserfreie Salz entwickelt beim Erhitzen mit ein wenig kaltem Wasser viel Hitze, und das Salz bildet alsdann eine krystallinische Kruste, welche sich nachher sehr langsam auflöst. Wird gepulvertes schwefelsaures Lanthanoxyd in Wasser geworfen, dessen Temperatur 35,6° oder 37,4° F. beträgt, und immerfort umgerührt, jedoch mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit, welche ausserdem von aussen abgekühlt wird, niemals eine höhere Temperatur als 55,4° F. erreicht, so kann ein Theil von schwefelsaurem Lanthanoxyd sich in weniger als sechs Theilen Wasser auflösen und die Auflösung kann wochenlang in verschlossenen Gefässen und innerhalb der angegebenen Schranken der Temperatur unverändert erhalten werden. Wird aber die Flüssigkeit allmählig erhitzt, alsdann setzt sich, ehe die Temperatur 86° F. erreicht hat, eine Anzahl von krystallinischen Gruppen ab, welche aus kleinen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte ausgehenden Nadeln bestehen, und hat diese Krystallisation einmal begonnen, so kann ihr auch nicht Einhalt gethan werden, wie schnell man auch die Flüssigkeit abkühlen möge. Mit Rücksicht auf die Anzahl und Form der abgesetzten Gruppen verändert sich die ursprünglich klare Flüssigkeit in einigen Minuten in einen dünnen Brei. Wenn, während sich das Salz auf die angegebene Art auflöst, ein Theil der Flüssigkeit durch die bei der Verbindung des Salzes mit Wasser sich entwickelnde Wärme eine höhere Temperatur erreicht, so beginnt die Krystallisation eines Theiles des Salzes sogleich, und nachdem sie begonnen hat, dauert das Phänomen bei einem so niedrigen Wärmegrade wie 55,4° bis 57,2° F. und bei noch geringerem fort, bis die Auflösung blos $\frac{2}{87}$ ihres Gewichtes an wasserfreiem Salze enthält. Das auf diese Weise abgesetzte Salz enthält dieselbe Menge von Wasser wie das, welches sich während des Abdampfens bildet, sowohl unter 55,4° F. als bei 212° F. Wird schwefelsaures Lanthanoxyd eine Stunde lang beim Weissglühen erhalten, so verliert es die Hälfte seiner Schwefelsäure, und das sich bildende basische Salz ist in Wasser unlöslich.

Salpetersaures Lanthanoxyd ist ein in Wasser oder Alkohol leicht lösliches Salz und krystallisirt aus einer Auflösung von der Consistenz eines dünnen Sirups in grossen prismatischen

Krystallen, welche an feuchter Luft schnell zerfliessen. Wird die Auflösung bei einer Wärme von 86° F. und darüber abgedampft, so erhält man eine undurchsichtige milchweisse Masse. Wird das Salz vorsichtig erhitzt, so dass alles Wasser ausgetrieben wird, alsdann aber mit Sorgfalt bei einer höhern Temperatur, so kann das wasserfreie Salz geschmolzen werden, ohne sich zu zersetzen, und hat nach dem Abkühlen Aehnlichkeit mit einem farblosen Glase. Aber bei dem geringsten Mangel an Aufmerksamkeit hinsichtlich der Temperatur wird ein Theil der Salpetersäure ausgetrieben, und die geschmolzene Masse ist ein Gemenge von neutralem und basischem Salze, welches zu einer schneeweissen undurchsichtigen Masse gesteht, die sogleich nach dem Uebergange in den festen Zustand die merkwürdige Eigenschaft hat, in ein voluminöses weisses Pulver zu zerfallen, und zwar mit einer solchen, von einer Art geringer Detonation begleiteten Heftigkeit, dass Theile davon mehrere Zolle weit geschleudert werden.

Das Lanthanoxyd hat ein eigenthümliches Streben, basische Salze zu bilden, und diese blos werden mit Aetzammoniak gefällt, mag auch letzteres in dem möglichst grössten Ueberschusse zugesetzt werden, wobei es auch vorkommt, dass die Verbindung mit einigen organischen Säuren, wie z. B. Weinsäure, sich in einem Ueberschusse von Ammoniak auflöst. Mehrere von den basischen Salzen, z. B. das basische salpetersaure Lanthanoxyd und das basische Lanthanchlorid, werden an der Eigenschaft erkannt, dass sie auf einem Filter nicht mit Wasser gewaschen werden können, welches mit einer milchigen Farbe durchläuft, bis kein Theil des Niederschlages auf dem Filter zurückbleibt, und wenn die Flüssigkeit mit dem erhaltenen Niederschlage gekocht wird, läuft das Ganze sogleich durch das Filter. Lässt man den Niederschlag einige Tage feucht auf dem Filter, so verändert er sich in ein neutrales Salz, welches sich in Wasser auflöst, und in kohlensaures Lanthanoxyd, welches auf dem Filter zurückbleibt.

Hinsichtlich des Cers sind meine Unte[illegible]
Resultaten nach eben so unvollkommen wie
than. Ich will indessen einige Thatsachen
für jetzt interessant sind.

Das nach dem Ausziehen des Lanthanoxyds mit verdünnter Salpetersäure zurückbleibende Pulver ist ein Gemenge von Ceroxyd mit Lanthanoxyd, in Verbindung mit allen oben angegebenen begleitenden Substanzen. Ich bin nicht im Stande gewesen, eine gute Methode aufzufinden, um reines Ceroxyd zu erhalten. Die Salze des Ceroxyduls sind wie die des Lanthanoxyds völlig farblos, und durch schwefelsaures Kali wird das Ceroxydul völlig aus der Auflösung gefällt. Wird durch Aetzammoniak gefälltes Ceroxydulhydrat auf einem Filter gesammelt, so wird es sogleich gelb, und nachdem die Oxydation so sehr als möglich auf diese Weise an der Luft vorgeschritten ist, bleiben nach dem Trocknen undurchsichtige hellgelbe Klumpen zurück, die Wasser enthalten. Wird dieses durch Hitze ausgetrieben, so bleibt das sogenannte Ceroxyd zurück, welches nicht die geringste Spur von brauner Farbe hat, aber nach einem einstündigen Erhitzen in der Weissglühhitze einen Stich in's Rothe hat. Hat das auf die angegebene Weise gebildete Ceroxyd einen Stich in's Braune, oder wird es nach dem Trocknen oder Erhitzen dunkel, so rührt diess von fremdartigen Substanzen her. Dieses gelbe Oxyd enthält jedoch immer Ceroxydul, und es ist mir nicht gelungen, Ceroxyd frei von Ceroxydul zu erhalten. Das glänzende gelbe Oxyd, welches sich bildet, wenn Ceroxydulhydrat entweder allein, oder gemengt mit Lanthanoxyd u. s. w. der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, enthält nicht allein Chlor, sondern selbst Ceroxydul. Beim Erhitzen des salpetersauren Ceroxyduls erhält man ein hellgelbes Pulver, aus dem mit Salpetersäure viel Ceroxydulsalz ausgezogen werden kann, und wird diese Auflösung wieder abgedampft und die getrocknete Masse erhitzt, so erhält man wieder Ceroxydulsalz, und diess dauert selbst nach fünfmaliger Wiederholung der Operation fort. Was ich Ceroxyd nenne, ist daher in der That eine Verbindung von Ceroxyd mit Ceroxydul. Das geglühte Ceroxyd wird von siedender concentrirter Salzsäure kaum, noch weniger von anderen schwächeren Säuren angegriffen. Dagegen löst sich das Hydrat leicht in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor auf, aber selbst nach langem Sieden behält die Auflösung eine gelbe Farbe bei. Kaum eine Spur von Ceroxydhydrat löst sich in schwächeren verdünnten Säuren auf, es nimmt aber eine dunkelgelbere Farbe an und verbindet sich

mit einem Theile der angewandten Säure. In den Auflösungen der kohlensauren Alkalien, besonders in kohlensaurem Ammoniak, löst sich das Ceroxydhydrat in grosser Menge auf und die Auflösung nimmt eine glänzende gelbe Farbe an. Ceroxyd wird in bis zum Sieden erhitzten Auflösungen sogleich durch Oxalsäure zu Ceroxydul reducirt, während sich Kohlensäure entwickelt. Vermittelst warmer concentrirter Schwefelsäure wird das geglühte Ceroxyd sogleich löslich gemacht, in Folge der Verbindung mit der Säure. Neutrales schwefelsaures Ceroxyd ist in trocknem Zustande schön gelb, wird durch Erhitzen orangegelb, bei einer höhern Temperatur fast zinnoberroth, aber nach dem Abkühlen kehrt die gelbe Farbe zurück. Das Salz ist in einer geringen Menge von Wasser löslich; wird aber die Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so setzt sich der grössere Theil des Salzes in Gestalt einer zähen, weichen, halbdurchsichtigen und sehr klebrigen Masse ab. Wird die concentrirte Lösung, welche rothgelb ist, verdünnt, so wird sie hellgelber, fängt aber sogleich an, sich zu trüben, wobei sie ein schwefelgelbes Pulver absetzt, das ein basisches Salz ist, welches 2500 Theile Wasser zu seiner Auflösung bedarf. Mit schwefelsaurem Kali giebt schwefelsaures Ceroxyd ein schönes gelbes Salz, welches in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist, aber das Doppelsalz kann sich in Wasser nicht auflösen, ohne zersetzt zu werden und ohne dass ein basisches Salz niederfällt. Ungeachtet das Ceroxyd in verdünnten Säuren fast unlöslich ist, so muss erinnert werden, dass es bei innigem Mischen mit anderen leichtlöslichen Oxyden sich leicht auflöst. Schwefelcerium besitzt eine dunkle rothbraune Farbe.

Das von mir zuerst erhaltene Lanthanoxyd besass eine braune Farbe, nachdem es aber bis zum Weissglühen erhitzt wurde, nahm es eine schmuzig-weisse Farbe an. Durch Erhitzen in Wasserstoff verlor es auch seine braune Farbe, obwohl ein kaum bemerkbarer Gewichtsverlust dadurch entstand. Beim Erhitzen in der Luft kehrte die braune Farbe zurück.

Dieser Umstand, verbunden mit mehreren anderen Erscheinungen, welche sich bei der Untersuchung der Eigenschaften des Lanthanoxyds zeigten, liess mich vermuthen, dass das erhaltene Lanthanoxyd noch von einigen unbekannten Oxyden

begleitet sei, und im Anfange des Jahres 1840 gelang es mir, das Lanthan von der Substanz, welche die braune Farbe veranlasst, zu befreien. Das Radical dieses neuen Oxyds nannte ich *Didymium* (von dem griechischen Worte δίδυμος, dessen Plural δίδυμοι Zwillinge bedeutet), weil es in Verbindung mit dem Lanthanoxyde entdeckt wurde. Es ist das Didymoxyd, welches den Lanthansalzen, so wie den Cersalzen, die diesen Salzen beigelegte Amethystfarbe giebt und welches den Oxyden derselben Metalle beim Erhitzen bis zum Rothglühen bei Luftzutritt die braune Farbe ertheilt. Ungeachtet aller möglichen Sorgfalt ist es mir noch nicht gelungen, das Oxyd in reinem Zustande zu erhalten, und ich bin blos so weit gekommen, mich zu überzeugen, dass eine constante Verbindung mit Schwefelsäure durch verschiedene Mittel gebildet werden kann; es lässt sich aber aus der Menge des Krystallwassers und aus anderen Umständen der Schluss ziehen, dass das Salz in der That ein Doppelsalz ist, obwohl ich jetzt noch nicht sagen kann, ob das andere begleitende Oxyd Lanthanoxyd oder ein anderes Oxyd ist. Das, welches ich jetzt in der Kürze als Didymoxyd beschreibe, ist die Basis in Verbindung mit Schwefelsäure in diesem Salze, dessen Eigenschaften sowohl als Bereitungsverfahren ich jetzt mittheilen will. Das schwefelsaure Didymoxyd, welches auf verschiedene Weise bereitet wird, ist weit löslicher in Wasser als das schwefelsaure Lanthanoxyd. Dieser Umstand bewog mich zu versuchen, ob bei der Behandlung des Gemenges der wasserfreien Salze in grossem Ueberschusse mit Wasser in geringer Menge Auflösungen erhalten werden könnten, die nach der Ordnung, in der sie bereitet worden waren, reicher an Salzen und besonders an schwefelsaurem Didymoxyde wären, während dagegen der unaufgelöste Rückstand fast reines schwefelsaures Lanthanoxyd sein sollte. Nachdem ich aber fünf gesättigte Auflösungen nach einander untersucht hatte, welche ich aus demselben Gemenge der wasserfreien Salze erhalten hatte, so fand sich, dass ein Theil des wasserfreien Salzes bei dem ersten Versuche sich in 7,64 Theilen Wasser, bei dem zweiten Versuche in 8,48 Theilen, bei dem dritten in 7,8 Theilen, bei dem vierten in fünf Theilen und bei dem sechsten Versuche in 7,44 Theilen Wasser aufgelöst hatte merkwürdigen Mengen von aufgelöstem Salze erhält

Während der verschiedenen Temperaturgrade, welche zufällig bei der Wärmeentwickelung entstehen, die stattfindet, wenn durch Zusetzen von Wasser zu dem wasserfreien Salze dieses Krystallwasser aufnimmt, hatten sich Salze gebildet, die ungleiche Mengen von Krystallwasser enthalten und eine ungleiche Löslichkeit besitzen, und um die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen, bereitete ich nachher die Auflösung der Salze in der Art, wie ich sie bei Beschreibung des schwefelsauren Lanthanoxyds bereits angegeben habe, dessen verschiedene Löslichkeit bei verschiedenen Wärmegraden sich auf diese Weise zu erkennen gab. Wenn daher die gemengten Salze bei einer Temperatur, welche 48° F. nicht überstieg, in sechs Theilen Wasser sich auflösten und die auf diese Weise erhaltene Auflösung nachher bis zu 104° F. erhitzt wurde, so setzte sich eine Menge von hellamethystfarbigem Lanthansalze ab, welches, bei Wiederholung derselben Behandlung, nach zehn bis funfzehn Operationen farblos und fast rein wird. Die von dem Lanthansalze abgeschiedene amethystfarbige Lösung wird bis zur Trockne abgedampft und das Salz wird von Wasser befreit. Es wird wieder auf die vorher erwähnte Art aufgelöst, aber die Auflösung wird jetzt bis zu 122° F. erhitzt und, wenn sich kein Salz mehr absetzt, filtrirt. Die jetzt rothe Lösung wird mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, mit einer Portion Schwefelsäure angesäuert und an einem warmen Orte abgedampft. Es bilden sich jetzt mehrere Arten von Krystallen, von denen viele einen grössern Umfang annehmen und zu Boden fallen. Wenn blos ein Sechstel der gewöhnlich gelben Flüssigkeit zurückbleibt, so wird sie abgegossen, die auf dem Boden liegende Salzkruste wird abgeschieden, und die gesammelten Krystalle werden in siedendem Wasser geschüttelt, welches plötzlich abgegossen wird, wenn eine Anzahl von kleinen prismatischen Krystallen dieselben begleiten. Die zurückbleibenden grossen rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, die Auflösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, auf die vorher angegebene Weise abgedampft und die grossen rothen Krystalle abgesondert, wobei sich bei näherer Untersuchung ergiebt, dass sie ein Gemenge [illegible] Arten bilden. Die eine, welche sich in der Form [illegible] Prismen zeigt, wird heraus-

genommen, und die zurückbleibenden grossen rothen Krystalle mit vielen Flächen, die nach Wallmark's Messung dem triklinometrischen System angehören, bilden das Salz, welches ich schwefelsaures Didymoxyd nenne. Aus einer Auflösung eines Didymsalzes fällt Didymoxydhydrat mit Kalihydrat im Ueberschusse nieder und wird auf einem Filter gesammelt. Es hat eine bläulich-violette Farbe, absorbirt beim Waschen aus der Luft Kohlensäure, und der Rückstand, meistentheils aus kohlensaurem Didymoxyd bestehend, ist nach dem Trocknen hellröthlich-violett. Wird dieser bis zum Rothglühen erhitzt, so entweicht das Wasser und die Kohlensäure wird leicht ausgetrieben. Das auf diese Weise gebildete Oxyd wird in Gestalt von kleinen Klumpen erhalten, welche auf der Oberfläche dunkelbraun, zuweilen im Bruche hellbraun sind, einen harzigen Glanz besitzen, zuweilen fast schwarz sind, mit der Farbe und dem Aussehen von dunklem Orthit. Zugleich werden andere Theilchen von allen den verschiedensten Farben erhalten, so dass sie zugleich eine Musterkarte von allen den verschiedensten Arten liefern, welche man von dem Orthit erhält, vom Hellrothbraun bis zur fast schwarzen Farbe. Das Pulver wird hellbraun. Wird dieses Oxyd bis zum Weissglühen erhitzt, so nimmt es eine schmuzig-weisse Farbe an, die sich dem Graugrünen nähert. Didymoxyd ist eine schwächere Basis als Lanthanoxyd. Es hat keine alkalische Reaction und scheint nach dem Erhitzen kein Wasser zu absorbiren. Es löst sich jedoch ziemlich leicht selbst in verdünnten Säuren auf, und das braune Oxyd unter Gasentwickelung. Es ist unlöslich in kohlensaurem Ammoniak. Seine Salze sind amethystroth, eben so wie die Lösungen des Salzes, welches mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak keinen Niederschlag bildet, wofern nicht eine grosse Menge zugesetzt oder die Flüssigkeit erhitzt wird, worauf sich das Schwefelwasserstoffgas entwickelt und ein basisches Salz, das einen Stich in's Rothe hat, niederfällt. Wird das Oxyd in Phosphorsalz vor dem Löthrohre aufgelöst, so wird die Perle amethystfarbig mit einer starken Neigung zum Violetten, gerade wie bei einer Spur von Titansäure nach der Reduction.

Didymoxyd, auf einem Platinbleche mit kohlensaurem Natron erhitzt, schmilzt zu einer grauweissen Masse. Was die Didymsalze betrifft, so werde ich kürzlich die beschreiben, welche den ver-

her erwähnten Lanthansalzen und Cersalzen analog sind, und muss zugleich erwähnen, dass das basische Didymsalz, welches durch Aetzammoniak gefällt wird, ohne durch das Filter zu gehen, gewaschen werden kann.

Die Art sowohl, wie das schwefelsaure Didymoxyd erhalten wird, als sein Aussehen, sind bereits angegeben worden. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, obgleich die Krystalle sich sehr langsam auflösen. Das wasserfreie Salz löst sich auf einmal auf, wenn man es vor dem Auflösen sich mit Krystallwasser verbinden lässt. Sollte diess auf so eine Weise geschehen, dass das wasserfreie Salz mit ein wenig Wasser überdeckt ist, so erhitzt sich die Masse, und es bildet sich eine harte Salzkruste, welche gepulvert werden muss, ehe sie schnell aufgelöst werden kann. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft erfordert ein Theil des wasserfreien schwefelsauren Didymoxyds fünf Theile Wasser zum Auflösen. Diese Auflösung beginnt bei 127,4° F. Krystalle abzusetzen, deren Anzahl zugleich mit der Temperatur zunimmt, so dass die gekochte Auflösung blos einen Theil wasserfreien Salzes auf 50,5 Theile Wasser enthält. Bei einer niedrigen Rothglühhitze entweicht eine unbeträchtliche Menge von Schwefelsäure, aber das Salz verliert, wenn es eine Stunde der Weissglühhitze ausgesetzt wird, zwei Drittel von seiner Säure. Mit schwefelsaurem Kali giebt schwefelsaures Didymoxyd ein amethystfarbiges Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist.

Salpetersaures Didymoxyd ist sehr löslich in Wasser, krystallisirt mit Schwierigkeit. Die Auflösung, zu einem dünnen Sirupe abgedampft, hat eine schöne rothe Farbe, welche, in einer gewissen Richtung gesehen, dem Blau nahe kommt. Wird das Salz bis zur Trockne an einem warmen Orte abgedampft und bis zum Schmelzen erhitzt, was nicht bewirkt werden kann, ohne dass eine grosse Portion Salpetersäure zersetzt wird, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten und Erstarren nicht wie das entsprechende Lanthansalz mit Heftigkeit zu Pulver zerfällt, sondern seine Form behält.

Ich darf bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass zu den vielen anderen Körpern, mit denen ich mich bei diesen Untersuchungen beschäftigte, die Yttererde auch gehört, und ich

habe gefunden, dass diese Erde, wenn frei von fremdartigen Substanzen, völlig farblos ist und völlig farblose Salze giebt. Dass die Amethystfarbe, welche die Salze im Allgemeinen zeigen, vom Didym herrührt, will ich jedoch nicht behaupten.

Zusatz im Juli 1843.

Ueber Yttererde, Terbium und Erbium.

Von

C. G. MOSANDER.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. October 1843. p. 251.)

Ich veröffentlichte vorigen Sommer eine kurze Notiz über die Yttererde, hinsichtlich deren folgende nachher entdeckte Thatsachen Aufmerksamkeit verdienen. Wenn ich bei der frühern Veranlassung behauptete, dass reine Yttererde sowohl, als die Salze dieser Basis mit einer farblosen Säure farblos sind, so zeigten meine Versuche blos, dass alle Yttererde, die ich mir zur Untersuchung verschaffen konnte, leicht in zwei Portionen sich trennen liess, von denen die eine eine stärkere und farblose Basis, die andere eine schwächere war, die, je nachdem sie frei von Yttererde war, in der Hitze eine intensivere gelbe Farbe annahm und mit Säuren Salze von röthlicher Farbe gab. Ich setzte meine Untersuchung den folgenden Herbst und Winter fort und wurde dadurch nicht allein in den Stand gesetzt, die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen zu bestätigen, sondern ich machte auch die unerwartete Entdeckung, dass, wie es der Fall mit dem Ceroxyd war, das, was die Chemiker bisher als Yttererde betrachtet hatten, nicht blos aus einem Oxyde besteht, sondern grösstentheils als ein Gemenge von wenigstens drei Oxyden betrachtet werden muss, von denen zwei neu und bisher unbekannt zu sein scheinen, während alle die grössere Anzahl ihrer chemischen Charaktere gemeinschaftlich besitzen, weswegen die Chemiker ihre wirklichen Verschiedenheiten so leicht übersehen haben.

Die Charaktere, welche diesen Oxyden eigenthümlich sind und sie von allen anderen unterscheiden, sind 1) dass sie, obwohl starke Basen, und zwar alle stärkere als die Beryllerde, unlöslich in Wasser und den ätzenden Alkalien, andererseits

über, selbst nachdem sie einer starken Hitze ausgesetzt worden waren, in einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron löslich sind, obgleich nach einigen Tagen der grössere Theil sich aus seiner Auflösung als Doppelsalz ausscheidet; 2) dass sie, mit Kohlensäure verbunden, in einer kalten Lösung von kohlensaurem Ammoniak sehr löslich sind, und dass, wenn eine solche Lösung mit ihnen gesättigt wird, ein Doppelsalz von kohlensaurem Ammoniak und den oben erwähnten kohlensauren Salzen sogleich sich abzuscheiden beginnt, und zwar in einer solchen Menge, dass nach einigen Stunden sehr wenig Oxyd aufgelöst zurückbleibt. Hieraus lassen sich die Beobachtungen mehrerer Chemiker erklären, dass die Yttererde, wie sie sich ausdrücken, sich zuweilen reichlich, zuweilen kaum in kohlensaurem Ammoniak auflöst, ferner, dass die Salze dieser Oxyde einen süssen Geschmack haben, und dass die schwefelsauren Salze sich mit grösserer Schwierigkeit in warmem als in kaltem Wasser auflösen, ohne dass daraus folgt, dass sie mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze bilden, die in einer gesättigten Auflösung des letztern unlöslich sind.

Wird der Name Yttererde der stärksten dieser Basen vorbehalten, und nennt man die, welche der Reihe nach zunächst kommt, Terbiumoxyd, während die schwächste den Namen Erbiumoxyd erhält, so finden wir folgende die drei Substanzen unterscheidenden charakteristischen Unterschiede: Die salpetersaure Yttererde ist äusserst zerfliesslich, so sehr, dass, wenn eine geringe Portion einer Auflösung dieses Salzes wochenlang an einem warmen Orte gelassen wird, das gebildete Salz nicht frei von Feuchtigkeit ist. Die Auflösung des salpetersauren Terbiumoxyds, welche eine blassrothe Farbe besitzt, verdampft bald, indem sie eine strahlige krystallinische Masse zurücklässt, die sich an der Luft nicht verändert, sie müsste denn sehr feucht sein. Die Krystalle von schwefelsaurer Yttererde sind farblos und bleiben wochenlang an der Luft bei einer von 86° F. bis 158° F. wechselnden Temperatur hell und durchsichtig, während eine Auflösung von schwefelsaurem Terbiumoxyd beim Abdampfen bei einer niedrigen Temperatur ein Salz giebt, welches sogleich zu einem weissen Pulver efflorescirt. Terbiumoxyd, dessen Salze eine röthliche Farbe besitzen, scheint im reinen Zustande frei von Farbe zu sein, wie die Yttererde.

Das Erbiumoxyd unterscheidet sich von den beiden ersteren dadurch, dass es eine dunkelorangegelbe Farbe beim Erhitzen unter Luftzutritt annimmt, welcher Farbe es mit einem unbedeutenden Gewichtsverluste durch Erhitzen in Wasserstoffgas wieder beraubt wird, und der Anwesenheit von Erbiumoxyd verdankt die Yttererde ihre gelbe Farbe, wenn sie so bereitet wird, wie bisher angegeben wurde. Es ist wahrscheinlicher, dass in allen den Fällen, wo man glaubte, eine farblose Yttererde erhalten zu haben, die vermeintliche Yttererde meistentheils aus Beryllerde bestanden hat, wenigstens ehe es bekannt war, wie die letzte Erde völlig abzuscheiden sei.

Das schwefelsaure und salpetersaure Erbiumoxyd sind beide farblos, obwohl die Auflösung des Oxyds in Säuren zuweilen gelb ist und das schwefelsaure Salz nicht effloresoirt.

Diese und eine Menge nicht so merkwürdiger Unterschiede zwischen den drei Oxyden scheinen es mir ausser allen Zweifel zu setzen, dass, was wir bisher als Yttererde erhalten und beschrieben haben, nichts mehr oder weniger als ein Gemenge von diesen drei Basen ist, wenigstens ist diess mit der aus dem Gadolinit, Cerin, Cerit und Orthit bereiteten Yttererde der Fall. Da ich aber noch nicht so glücklich gewesen bin, eine einigermaassen leichte oder zuverlässige Methode zu entdecken, um das eine oder andere Oxyd chemisch rein zu erhalten, so werde ich mich für jetzt auf diese kurze Angabe der Thatsachen beschränken.

Ich will jetzt zwei leichte Verfahrungsarten bekannt machen, durch welche Chemiker die Richtigkeit der obigen Angaben beweisen können. Wenn Aetzammoniak in geringer Menge auf einmal einer Auflösung von gewöhnlicher Yttererde in Salzsäure zugesetzt wird und der auf jeden Zusatz erfolgende Niederschlag besonders gewaschen und getrocknet wird, so erhalten wir basische Salze, von denen die zuletzt niedergefallenen farblos sind und blos Yttererde enthalten. Wenn wir in umgekehrter Ordnung von diesen letzten zurückgehen, so finden wir, dass die Niederschläge fast durchsichtig und röthlich werden, dass sie mehr und mehr Terbiumoxyd enthalten, während die ersten Niederschläge die grösste Menge von Erbiumoxyd, gemengt mit Terbiumoxyd und Yttererde, enthalten. Wenn eine Auflösung von gewöhnlicher Yttererde in Salpetersäure

auf dieselbe Weise behandelt wird und die verschiedenen Niederschläge besonders erhitzt werden, so giebt der erste Niederschlag ein dunkelgelbes Oxyd, und die Farbe eines jeden der folgenden ist immer bleicher, bis endlich ein weisses Oxyd erhalten wird, welches hauptsächlich aus Yttererde nebst einer unbedeutenden Menge von Terbiumoxyd besteht. Bei diesen Versuchen ist es von Wichtigkeit, dass die Yttererde frei von Eisen, Uran u. s. w. ist, was beträchtliche Schwierigkeiten hat. Es ist daher besser, zuerst mit einer schwachen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, und wenn der Niederschlag nicht mehr einen Stich in's Bläulichgrüne hat, alsdann, wie oben angegeben ist, das Aetzammoniak anzuwenden. Ein noch besseres Verfahren im Allgemeinen ist es, wenn man zu einer Auflösung von Yttererde eine Portion freier Säure zusetzt und sie dann in eine Auflösung von zweifach-oxalsaurem Kali tropfenweise bringt, wobei man beständig umrührt, bis sich der Niederschlag nicht mehr wieder auflöst. Es bildet sich in einigen Stunden ein Niederschlag, welcher abgeschieden werden muss, und die zurückbleibende Lösung wird, wie oben angegeben ist, behandelt, und zwar so lange sich ein Niederschlag bildet. Wird alsdann die zurückbleibende Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt, so erhält man eine geringe Menge von fast reiner oxalsaurer Yttererde. Die von den Niederschlägen zuerst erhaltenen sind im höchsten Grade krystallinisch und fallen schnell nieder, während der letzte, welcher pulveriger ist, langsam niederfällt. Die ersteren enthalten das meiste Erbiumoxyd, gemengt mit Terbiumoxyd und Yttererde, die nächsten enthalten weniger Erbiumoxyd, mehr Terbiumoxyd und Yttererde, während die letzteren immer mehr Yttererde, gemengt mit Terbiumoxyd, enthalten. Die ersten Niederschläge sind immer röthlich und die letzten farblos. Wenn eine Mengung von oxalsauren Salzen dieser Basen mit einer sehr verdünnten Säure behandelt wird, so erhalten wir zuerst ein meistens Yttererde enthaltendes Salz, dann eins, das reicher an Terbiumoxyd ist, und der Rückstand enthält hauptsächlich Erbiumoxyd. Es ist mir sogar einmal gelungen, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Erbiumoxyd (welches sich mit Schwierigkeit in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali auflöst) dadurch zu erhalten, dass ich eine etwas concen-

trirte Lösung von salpetersaurem Terbiumoxyd und Erbiumoxyd mit einem Ueberschusse von schwefelsaurem Kali behandelte.

Dass ich viel Zeit und Mühe darauf verwandt habe, auch nur zu den bis jetzt erhaltenen Resultaten zu gelangen, erhellt aus dem Wenigen, was ich habe bekannt machen können, besonders wenn man erwägt, dass 1 oder 2 Gran Yttererde oft in fast 100 Niederschläge zertheilt worden sind, von denen ein jeder einzeln untersucht wurde. Ich lebe aber in der Hoffnung, dass die bereits erhaltene Kenntniss mich bald in den Stand setzen wird, einen vollständigeren Bericht von meiner Untersuchung zu geben.

XXXIII.

Ueber ein Product der Einwirkung des Chlors auf Ammonium-Sulfocyanhydrat.

Vom

Prof. Dr. W. C. ZEISE.

(Aus den Schriften der königlich dänischen Gesellschaft der Wissenschaften.)

In einer Abhandlung über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf eine alkoholische Ammoniaklösung *), welche ich schon vor mehreren Jahren veröffentlicht habe, bemerkte ich, dass das eine Hauptproduct dieser Einwirkung, dasjenige nämlich, welches den Namen des Ammonium-Sulfocyanhydrats erhalten hat, beim Zusatz von Eisenoxydsalzen oder von Eisenchlorid und zugleich von Salzsäure die Ausscheidung eines weissen krystallinischen Körpers veranlasst. Die Zusammensetzung und die eigentliche Beschaffenheit dieses Körpers blieb damals ununtersucht, so wie ich überhaupt von demselben nur im Vorbeigehen sprach.

Einige andere Untersuchungen führten mich im vorigen Sommer auf diesen Stoff zurück. In Verbindung mit einem andern Gegenstande theilte ich über denselben schon Einiges mit in der Versammlung der skandinavischen Naturforscher in Stock-

---

*) *Kgl. D. Vidensk. Selskab's natur. og mathem. Afh. II. Deel S. 108.*

holm 1842 und versprach, dass ich bei einer andern Gelegenheit etwas Ausführlicheres liefern würde. Ich habe in der letztern Zeit die Untersuchung dieses Körpers fortgesetzt und ich glaube, dass ich jetzt über die Natur desselben hinlängliche Aufklärung zu geben im Stande bin. Ich nenne diesen Stoff aus weiter unten anzuführenden Gründen *Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan*.

Derselbe bildet sich nicht allein in dem angeführten Falle, sondern auch, wenn man Chlorwasser zu einer Auflösung des Ammonium-Sulfocyanhydrats hinzusetzt, und da man ihn auf diese Art leichter und in einem reineren Zustande als durch Eisensalze erhält, so habe ich das, was ich einer nähern Untersuchung unterwarf, stets so dargestellt.

Man löst bei der Bereitung dieser Substanz das rein dargestellte Sulfocyanhydrat in 5 bis 6 Theilen Wasser auf und setzt sogleich zu dieser Auflösung, unter häufigem Umschütteln, nach und nach Chlorwasser hinzu, bis sich eine ziemlich grosse Menge eines weissen Körpers gebildet hat, welcher in der Form krystallinischer glänzender Flocken sich bald am Boden des Gefässes ansammelt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird abgegossen und die auf einem Filter gesammelte Substanz sogleich mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr durch Eisenoxydsalze eine rothe Farbe annimmt und auch nicht mehr das Lakmuspapier bedeutend röthet. Das Trocknen des Körpers kann an der Luft geschehen; ich habe es indessen gewöhnlich vorgezogen, dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure zu bewirken.

Den Stoff vollkommen rein darzustellen, ist sehr schwierig. Um ihn so rein wie möglich zu erhalten und so, dass die fremdartigen Bestandtheile keinen sonderlichen Einfluss auf seine Zusammensetzung mehr haben, muss man sich vor allen Dingen hüten, dass man nicht zu viel Chlorwasser hinzusetzt und dass das, welches man hinzugefügt hat, hinlänglich mit der Auflösung gemischt wird; im entgegengesetzten Falle erhält man den Stoff mit eingemengtem Schwefel verunreinigt. Man vermeidet diess am besten auf die Art, dass man nur ungefähr die Hälfte desjenigen herausfällt, welches aus einer gegebenen Menge des Salzes ausgeschieden werden kann. Ist so viel Chlorwasser hinzugesetzt worden, dass die Flüssigkeit

nicht mehr beim Hinstellen schnell klar wird, so ist das Product stets verunreinigt. Wendet man eine verdünntere Auflösung an, als die angegebene ist, so vergeht einige Zeit, bevor die Ausscheidung eintritt, und man verliert etwas vom Präparat, welches nämlich in einer grössern Menge Wasser aufgelöst bleibt. Endlich muss man das Auswaschen nicht zu lange fortsetzen, denn eine längere Einwirkung von vielem Wasser bewirkt einige Zersetzung des Productes.

In reinem Zustande und gleich nach der Darstellung ist es durchaus farblos und ohne Geruch; eine gelbliche Farbe zeigt eine Verunreinigung an; längere Zeit aufbewahrt, nimmt es einen schwachen Geruch an nach Schwefelwasserstoff.

Da die übrigen Eigenschaften und das Verhalten dieses Productes in genauer Verbindung stehen mit seiner Zusammensetzung, so will ich zuerst die hinsichtlich derselben angestellte Analyse anführen.

Im vollkommen lufttrocknen Zustande verlor es durch 24-stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure so gut wie nichts an Gewicht, so dass es folglich als wasserfrei betrachtet werden muss; bei allen analytischen Versuchen wurde es indessen erst dann abgewogen, wenn es eine Zeitlang im Vacuum getrocknet worden war. Auch muss ich bemerken, dass die Analysen theilweise angestellt wurden mit Portionen, welche zu verschiedenen Zeiten zubereitet worden waren.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde es auf die gewöhnliche Art mittelst einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,428 Gr. der Substanz gaben 0,195 Gr. Kohlensäure und 0,086 Gr. Wasser, welches in 100 Theilen der Substanz ausmacht:

Kohlenstoff 12,425
Wasserstoff 2,2314.

0,3654 Gr. Substanz gaben 0,164 Gr. Kohlensäure und 0,0665 Gr. Wasser, oder also in 100 Th.:

Kohlenstoff 12,241
Wasserstoff 2,021.

0,330 Gr. Substanz gaben 0,148 Gr. Kohlensäure und 0,067 Gr. Wasser, also in 100 Th. ausgedrückt:

Kohlenstoff 12,2309 *)
Wasserstoff 2,2546.

Wir haben daher aus diesen Resultaten die Mittelzahlen:

Kohlenstoff 12,299 p. C.
Wasserstoff 2,169 - -.

Die Schwefelmenge bestimmte ich durch die Verbrennung der mit kohlensaurem Natron, chlorsaurem Kali und Kupferoxyd in einer Glasröhre gemengten Substanz mittelst allmähliger Erhitzung bis zum vollkommenen Glühen. Nur auf diese Art wird eine völlige Verbrennung bewirkt. Nimmt man dieselbe in einem Tiegel vor, so tritt stets ein Verlust ein, und will man statt Kupferoxyd Kochsalz anwenden, so schmilzt die Masse oder sintert zusammen, so dass dann leicht eine Verstopfung in der Röhre bewirkt wird.

Da selbst die geringste Spur von Schwefel in den angewandten Materialien, deren Menge hier so gross ist gegen die der zu untersuchenden Substanz, leicht bedeutenden Einfluss auf die Resultate der Analyse haben konnte, so bediente ich mich stets kohlensauren Natrons, welches aus essigsaurem Natron, nachdem dasselbe mittelst essigsauren Baryts von Schwefelsäure befreit worden war, dargestellt war, und eines Kupferoxyds, welches mehrere Male mit einem grossen Ueberschusse von kohlensaurem Natron war ausgekocht worden.

Die geglühte Mischung wurde noch mehrere Male nach Zusatz von noch mehr kohlensaurem Natron ausgekocht und das mit Salzsäure übersättigte Filtrat mit Chlorbaryum gefällt.

0,3137 Gr. der Substanz gaben 1,63 Gr. schwefelsaure Baryterde, welche für 100 Th. der Substanz 520,2 schwefelsaure Baryterde ausmacht, oder:

Schwefel 71,688.

0,616 Gr. Substanz gaben 3,155 Gr. schwefelsaure Baryterde, und folglich für 100 Th. Substanz:

Schwefel 70,66.

---

*) Ueberall sind 27,272 Th. Kohlenstoff in 100 Theilen Kohlensäure, oder das Atomgewicht des Kohlenstoffes gleich 75 angenommen worden.

0,3736 Gr. Substanz gaben 1,969 Gr. schwefelsaure Baryterde; also wurden für 100 Th. Substanz 527,03 Th. schwefelsaure Baryterde erhalten, oder:

Schwefel 72,7138.

Als Mittelzahl für den Schwefel in 100 Th. der Substanz erhielt man also 71,68.

Es muss bemerkt werden, dass die Digestion mit Königswasser hier durchaus nicht zur Bestimmung der Schwefelmenge angewandt werden kann; denn wie man auch dabei verfahren mag, so verflüchtigt sich doch immer ein schwefelhaltiger Körper, welcher sogar durch den Geruch sich schon zu erkennen giebt; auch gab mir ein auf diese Art angestellter Versuch nur 58,69 Th. Schwefel.

Die Mengen des Kohlenstoffes, Schwefels und des Wasserstoffes geben also 86,148, welche Zahl wiederum, von 100 abgezogen, 13,852 giebt. Diese muss also gleich sein der Menge des Stickstoffes und des Sauerstoffes zusammen, oder wahrscheinlicher des Stickstoffes allein in 100 Theilen der untersuchten Substanz.

Zur Bestimmung des Stickstoffes wandte ich die in neuerer Zeit anempfohlene Methode an, nämlich den Stickstoff mit Hülfe des natronhaltigen Kalkes in Ammoniak zu verwandeln, welches auf eine passende Art in Salzsäure aufgefangen und darauf als *Platinchlorid-Ammonium* gefällt wurde.

0,3895 Gr. Substanz gaben 0,925 Gr. Ammonium-Platinchlorid, also für 100 Th. der Substanz 237,25 Ammonium-Platinchlorid und, wenn, nach den neueren Untersuchungen, 1 At. Stickstoff = 87,9 angenommen wird, für 100 Th. der Substanz:

Stickstoff 14,546.

0,278 Gr. derselben Substanz gaben 0,581 Gr. Ammonium-Platinchlorid, welches für 100 Th. Substanz 209 Th. Platinsalmiak beträgt, und an Stickstoff daher:

Stickstoff 13,177.

Als Mittelzahl für die Stickstoffmenge in 100 Th. der Substanz hat man nun die Zahl:

13,632,

und folglich ist es klar, dass die Substanz Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff, nicht aber Sauerstoff enthält.

Bei einigen früheren Versuchen, durch welche ich suchte
n Stickstoff dem Maasse nach im gasförmigen Zustande zu
stimmen, hatte ich mehr Stickstoff erhalten, und da ich da-
ds nicht hinlänglich auf das Resultat mich verlassen zu kön-
n glaubte, welches ich hinsichtlich der Schwefelmenge er-
lten hatte, so wurde ich irre geführt. Worin diese Abwei-
ung ihren Grund hat, ist mir nicht recht klar; aber alle
nstände zusammengenommen machen es unzweifelhaft, dass
i den früheren Versuchen ein Fehler muss begangen worden
n, und dass nur die letzten Versuche, durch welche der
ickstoff direct dem Gewichte nach bestimmt wurde, als richtig
genommen werden müssen.

Dividirt man nun die durch Versuche gefundenen Zahlen,
mlich 12,299 Kohlenstoff, 2,169 Wasserstoff, 71,68 Schwe-
und 13,682 Stickstoff, mit der respectiven Atomenzahl, so
hält man als die nächsten Verhältnisse 1 At. Kohlenstoff,
At. Schwefel, 1 At. Stickstoff und 2 At. Wasserstoff, und
nmt man diese als die Substanz zusammensetzend an, so
kommt man durch Rechnung für 100 Th. der Substanz:

$$C = 12,988$$
$$S = 69,670$$
$$N = 15,220$$
$$H = 2,161.$$

Vergleichen wir diese mit der gefundenen Zusammensetzung:

$$C = 12,299$$
$$S = 71,900$$
$$N = 13,861$$
$$H = 2,169,$$

sind die Abweichungen, wenn man die Schwierigkeit bedenkt,
gleichen Stoffe, welche keiner eigentlichen Reinigung unter-
rfen werden können, vollkommen rein zu erhalten, so gering,
ss es gewiss nicht bezweifelt werden kann, dass jene Zu-
nmensetzung die richtige ist.

Stellt man sich diese Zusammensetzung vor als $C_2 S_4 N_2 H_4$
l sucht dann eine rationelle Formel dafür, so können wir
n Stoff entweder als zusammengesetzt ansehen:

$$= C_2 S_4 + N_2 H_4,$$

wonach es ein Amid sein würde, oder vielleicht ein Amidur von Schwefelkohlenstoff, oder auch

$$=C_2N_2S_2+2H_2S,$$

nach welcher Ansicht es eine Verbindung wird von 1 At. Schwefelcyan und 2 At. Schwefelwasserstoff.

Um diese verschiedenen Ansichten zu prüfen, untersuchte ich das Verhalten der Substanz theils gegen Bleioxyd, theils gegen eine alkoholische Kaliauflösung.

Mit in Wasser ausgerührtem Bleioxyd erwärmt, bildete sich Schwefelblei und eine Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen gelbliche Krystalle absetzten, die in jeder Hinsicht sich wie Schwefelcyanblei verhielten; ohne Erwärmung zeigte sich keine Einwirkung.

Eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol löste den grössten Theil zu einer neutralen Flüssigkeit auf. Nahm man eine etwas geringere Menge, so erhielt man eine schwach sauer reagirende Flüssigkeit, welche mit Wasser sich etwas schwärzte. Mit Aether versetzt, bildete sich ein salzähnlicher Niederschlag, der in jeder Hinsicht sich wie Schwefelcyankalium verhielt. Zum Ueberflusse analysirte ich einen Theil desselben und erhielt 89,42 p.C. schwefelsaures Kali; nach der Berechnung müsste es als Schwefelcyankalium 89,28 gegeben haben. Das Ungelöste war Schwefelkalium mit einer Einmischung zum Theil von einer geringen Menge der angewandten Substanz, theils, wie es schien, von Schwefel.

Es ist also gewiss überwiegender Grund vorhanden, das besprochene Product für Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan zu halten.

Das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan ist nur in geringem Grade auflöslich in Wasser. Das frisch bereitete in kaltem Wasser aufgerührt, giebt beim Zusatz von Eisenchlorid durchaus keine Farbenveränderung; wird aber dann die Mischung erwärmt, so wird dieselbe bald lebhaft blutroth. Bei einem Versuche, bei welchem dasselbe mit 20 bis 30 Theilen Wasser destillirt wurde, bis dass ungefähr $1/3$ der Flüssigkeit verflüchtigt war, erhielt ich ein Destillat, welches nur eine kleine Menge von Schwefelwasserstoff enthielt, aber unter der wässerigen Flüssigkeit befanden sich Tropfen von Schwefelkohlenstoff. Das Residuum bestand aus einem festen Körper und einer

Flüssigkeit, welche letztere stark sauer war und Schwefelcyanwasserstoff enthielt; mit Kalilauge erwärmt, gab sie etwas Ammoniak; Schwefelwasserstoff enthielt sie nur in unbedeutender Menge; er feste Körper hatte das Ansehen des Schwefels.

Die Bildung des Schwefelcyanwasserstoffes bei der Behandlung des Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyans mit Wasser tritt sogar noch unter dem Kochpuncte des Wassers ein.

Von wasserfreiem Alkohol wird das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufgelöst; denn wenn man zu einer solchen vor Kurzem bereiteten Flüssigkeit Wasser setzt, so erhält man eine stark getrübte Flüssigkeit, welche mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine rothe Farbe giebt. Aber erwärmt man die Flüssigkeit bis zum Kochen und lässt sie darauf hinstehen, so krystallisirt Schwefel heraus, und jetzt reagirt dieselbe stark auf Schwefelcyanwasserstoff.

Aether löst das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan noch leichter auf, und beim Verdampfen krystallisirt dasselbe in ziemlich grossen Blättern heraus. Die Auflösung färbt nach dem Verdampfen das Lakmuspapier stark roth.

In einem noch grössern Maasse wird es von Aceton aufgelöst, und die Auflösung verhält sich gegen Lakmuspapier wie die ätherische Auflösung; auch erhält man beim Verdampfen die Substanz in noch grösseren Blättern krystallisirt; aber beim Hinstehen der Auflösung zersetzt sich etwas von dem Aufgelösten, so dass man mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine Reaction auf Schwefelcyanwasserstoff erhält.

Mit einer wässerigen Kalilösung wird das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan beim Erwärmen zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst, welche sich wie eine Mischung von Schwefelcyankalium verhält. Beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich ein wenig Ammoniak.

Schwefelsäure oder Salzsäure haben keine bedeutende Wirkung auf das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan.

In einer mit Vorlage und Ableitungsröhre versehenen Retorte mittelst eines Oelbades einer allmählig steigenden Wärme unterworfen, fängt die Zersetzung an einzutreten, wenn das Bad 125° erreicht hat. Dabei geht Schwefelkohlenstoff über,

mit Entwickelung einer höchst unbedeutenden Menge von Schwefelwasserstoff. Die Entwickelung von Schwefelkohlenstoff hält an, bis die Temperatur ungefähr 180° erreicht hat, wobei zugleich sich eine kleine Quantität eines gelblich-weissen Sublimats zeigt. Das Residuum ist dann eine zusammengeschmolzene Masse, von welcher Einiges braungelb, das Andere hellgelb gefärbt ist. Wendet man jetzt offenes und stärkeres Feuer an, so zeigt sich eine grosse Menge Schwefelwasserstoff-Ammonium, im Halse der Retorte erhält man ein reichliches Sublimat, in welchem nur wenig Schwefel, das Uebrige Schwefelkohlenstoff-Ammonium ist. Bei dieser letzten Erhitzung scheidet sich eine grauschwarze Masse aus, welche eine ziemlich starke Hitze aushält, und selbst nach einem schwachen Glühen der Retorte bleibt noch ein wenig zurück. Eine Entwickelung von Stickstoff konnte ich nicht bemerken.

Bringt man das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan in eine Spiritusflamme, so brennt der Schwefel mit blauer Flamme fort, während sich ein braunschwarzer Körper ausscheidet, welcher erst bei stärkerer Hitze verschwindet.

Fragt man nun, auf welche Art bei der Einwirkung des Chlors auf das Ammonium-Sulfocyanhydrat das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan entsteht, so finden wir die Erklärung dieser Einwirkung, wenn wir Rücksicht nehmen auf die Beschaffenheit der Flüssigkeit, aus welcher dasselbe durch Chlorwasser ausgefällt wird. In dieser bilden sich nämlich zu gleicher Zeit Schwefelcyan-Ammonium und Chlorammonium, so dass folglich höchst wahrscheinlich die Wirkung darin besteht, dass 2 Atome Ammonium-Sulfocyanhydrat = $C_4 N_8 S_6 H_{20}$ mit 2 Cl bilden:

$$\text{a)}\ N_2 H_8 .\ Cl_2,$$
$$\text{b)}\ N_2 H_8 .\ C_2 N_2 S_2$$
und
$$\text{c)}\ C_2 N_2 S_2 + H_4 S_2 .$$

Hierbei muss man indessen bemerken, dass die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Chlor sauer reagirt, aber wahrscheinlich hat diess seinen Grund darin, dass ein Theil des gebildeten Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyans durch andere Stoffe in der Flüssigkeit in Auflösung gehalten wird.

Wenn es durch ein Eisenoxydsalz mit Zusatz von Salzsäure bildet wird, so besteht, wie man leicht einsieht, der Unterschied nur darin, dass 1 At. Sauerstoff die Bildung von Ammoniumoxyd bewirkt, welches sich mit der Säure verbindet.

Mit mässig starker Salz- oder Schwefelsäure behandelt, giebt ie mässig starke Auflösung von Ammonium-Sulfocyanhydrat (wie ich es schon früher in der oben angeführten Abhandlung gezeigt habe) einen ölartigen schweren Körper, welcher $C_2 N_2 S_2 H_2$ $H_2 S$ oder Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoff ist. In diesem Stoffe unterscheidet sich also der hier besprochene gelbe Körper hinsichtlich des Zusammensetzungsverhältnisses durch, dass er 1 At. Schwefel mehr enthält, und hinsichtlich der Zusammensetzungsweise, dass das eine Glied in dem ten weissen Körper Schwefelcyan ist und nicht, wie in dem ölartigen, Schwefelcyanwasserstoff.

Er ist ausserdem verschieden nicht blos durch seine Eigenschaften, sondern auch durch seine Zusammensetzung von den übrigen, mir bekannten, wohl untersuchten Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.

Diese sind nämlich, ausser der schon längst bekannten Schwefelblausäure, welche indessen, bekannter Weise, nicht im freien und selbstständigen Zustande bekannt ist, folgende:

1) Die von Wöhler*) entdeckte, vor Kurzem von Woskresensky und noch später von Völckel näher untersuchte Verbindung, welche den Namen der *Ueber-Schwefelblausäure* erhalten hat und durch eine Zersetzung der aus aufgelöstem Schwefel-Cyankalium mittelst Salzsäure frei gemachten Schwefelblausäure entsteht, und deren Zusammensetzung ist $C_2 N_2 H_2 S_3$, dass sie folglich 1 At. Schwefel mehr enthält als die Schwefelblausäure und möglicher Weise Einfach-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan $= C_2 N_2 S_2 + H_2 S$ ist. Man erhält diese Substanz als einen gelben krystallinischen, pulverförmigen Körper, der auch noch in anderer Hinsicht verschieden ist von dem hier beschriebenen.

2) Das rothe Schwefelwasserstoffcyan, gleichfalls von Wöh-

*) Annal. der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig, Bd. 48. S. 87.

ler entdeckt und dargestellt durch das Zusammenleiten von Cyangas und von Schwefelwasserstoffgas in Alkohol, und welches nach Völckel ist $C_2N_2 + 2H_2S$.

3) Das gelbe *Schwefelwasserstoff-Cyan*, entdeckt von Gay-Lussac bei der Mengung von 2 Maass Cyangas mit 3 Maass Schwefelwasserstoff, und welches nach den Versuchen von Völckel auch sich bildet, wenn man die Luftarten in Alkohol in einem solchen Verhältnisse hineinleitet, dass stets Cyangas im Ueberschusse hinzugeführt wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers, bestimmt nach dem Mengenverhältnisse von Cyangas und Schwefelwasserstoff, durch welche es unmittelbar gebildet wird ist $C_4N_4 + H_6S_3$.

Der von Liebig entdeckte Körper, den man erhält, wenn man Chlor in eine Auflösung von Schwefelcyan-Kalium leitet, und welchen er für das isolirte Schwefelcyan hielt, gehört nicht hieher, da er in Folge der Versuche von Parnell und Völckel ausser Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthält.

XXXIV.

Ueber die Valeriansäure und ihre Verbindungen, so wie über das milchsaure Chinin und einige andere neue Salze dieser Basis.

Vom

Prinzen LOUIS-LUCIEN BONAPARTE.

(*Journ. de Chim. médicale etc. T. VIII. Oct. 1842.*)

Ich habe die gewöhnliche Methode der Darstellung der Valeriansäure etwas verändert angewandt. Ich destillire 20 Kilogr. der wohl zerstossenen Valerianwurzel mit 8mal so viel Regenwasser, welches keine kohlensaure Erden enthält; ich sammle das rohe Valerianöl in einer Vorlage und setze die Destillation fort, so lange das Wasser noch merklich sauer ist (beinahe 120 Kilogr. Wasser auf 20 der Wurzel). Wenn man, wie ich es immer gethan habe, sehr dünne, sogenannte *deutsche* Valerianwurzeln anwendet, welche am reichsten an Valeriansäure sind, so schüttelt man die rohe Flüssigkeit, welche bei der Destillation zurückbleibt, mit Kalkmilch, welche ihr die geringe Menge der

Valeriansäure, die sie noch enthält, entzieht; ich sage die geringe Menge, denn gegen die gewöhnliche Meinung ist es fast allein das überdestillirte Wasser, welches die ganze Menge der Valeriansäure liefert. Man sättigt die in dem überdestillirten Wasser enthaltene Säure fast ganz, zuerst mit der Kalkmilch, welche dazu gedient hat, die Säure aus dem rohen Oele zu gewinnen, darauf mit einer neuen Kalkmilch; man vollendet endlich die Sättigung durch Kalkwasser, von welchem man einen kleinen Ueberschuss hinzusetzt; auf diese Art also hat man den valeriansauren Kalk in der Auflösung, welche man bis zum Erscheinen einer Haut concentrirt; man lässt dieselbe dann erkalten und zersetzt sie in einer langen und geraden Flasche, welche man gut verschliessen kann, durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure; die mehr oder weniger gefärbte Valeriansäure sammelt sich dann auf der Oberfläche der sehr concentrirten Auflösung des salpetersauren Kalkes an; man decantirt dieselbe und destillirt sie bei einer niedrigen Wärme, indem man die Vorlage verwechselt, wenn die sauren Tropfen ihr öliges Ansehen verlieren, oder wenn die bestimmte Temperatur, bei welcher die Säure übergeht, sich verändert. Die Kalkmilch hat den Vortheil, weniger kostspielig zu sein als die kohlensaure Magnesia oder das Kalihydrat; sie hat auch den Vortheil vor der erstern Verbindung, schneller die in dem überdestillirten Wasser enthaltene Valeriansäure sättigen zu können, und ein Ueberschuss von Kalk schadet nicht der Reinheit des Productes, denn dieser schlägt sich als Carbonat nieder, welches nicht der Fall ist mit dem Kalihydrat, das während der Concentration immer die Valeriansäure etwas verändert. Der kohlensaure Kalk, besonders wenn er als Marmor angewandt wird, bringt nur mit Schwierigkeit eine vollständige Sättigung der Säure hervor, und man muss hierbei durchaus die Hitze zu Hülfe nehmen, welches jedoch immer einen Verlust an Säure zur Folge hat. Die Salpetersäure ist bei der Zersetzung des valeriansauren Kalkes der Schwefelsäure vorzuziehen, denn mit dieser letztern Säure bildet sich pulverförmiger schwefelsaurer Kalk, von welchem die Valeriansäure nur ziemlich schwierig vollständig zu trennen ist; man hat nichts von einem Ueberschusse der Salpetersäure zu befürchten, denn diese ist ohne alle Einwirkung auf die Valeriansäure; es ist sogar nothwendig,

einen ziemlich grossen Ueberschuss dieser Säure hinzuzuf
wenn man nicht will, dass die ölartige Valeriansäure in
gleichfalls öligen chemischen Verbindung mit dem Kalk
ein saures valeriansaures Salz zurückgehalten werde. Ich w
später auf die sauren valeriansauren Verbindungen zurückl
men. Mit der aus der Valerianwurzel ausgezogenen Vale
säure habe ich immer das valeriansaure Chinin für therapeut
Zwecke bereitet. Ich gestehe, dass, obgleich ich sehr ge
bin, an die Identität dieser natürlichen Säure mit der künstli
Säure zu glauben, welche man erhält bei der Einwirkung
Auflösung des Kalihydrats auf den Indigo, oder auf das
toffelöl, oder auf das Camillenöl, dass, sage ich, mir doch
ein leichter Zweifel in dieser Hinsicht zurückbleibt, au
Ursache, weil die Chemiker über den wirklichen Koch
dieser Säure so wenig übereinstimmen. Dumas und
in ihrer zweiten Abhandlung über die chemischen Typen (
de Chim. et de Phys. T. LXXIII. p. 144) drücken sich fol
dermaassen aus: „Wir haben die natürliche Valeriansäure
einigt mit derjenigen, welche wir aus dem Kartoffelöl mit
des Kali's bereitet haben, aus dem Grunde, weil diese let
alle Eigenschaften der Valeriansäure besitzt, und weil sie
selbe Zusammensetzung hat. Sie unterscheidet sich nur in
Puncten: erstlich tritt ihr Kochpunct erst bei 175° ein,
zweitens erstarrt sie nicht bei 15°; die Valeriansäure dag
würde bei 132° kochen und bei 12° fest werden; aber
beiden Zahlen scheinen uns nur auf einem Irrthum zu ber
der wohl daher entstanden sein mag, dass man das dritte
drat der Valeriansäure angewandt hat, oder eine Misc
welche dasselbe enthielt."

Da ich sehr reine, aus der Valerianwurzel ausgez
Valeriansäure unter Händen habe, welche nur ein einzige
Wasser enthält, so habe ich selbst ihren Kochpunct unters
wollen, welchen ich zu 176° gefunden habe, während die
noch bei weniger als 15° nicht fest wird, wie diejenig
Hrn. Dumas. Diese Resultate nähern sich sehr denje
dieses ausgezeichneten Chemikers, und ich weiss nicht, wel
Umstande ich die geringe Differenz in dem Kochpuncte bei
soll, wenn diese nicht von einer Ungenauigkeit meines The
meters herrührt, oder vielleicht auch von einem grössern

r Reinheit meiner Säure, welche fünfmal bei einer möglichst edrigen Hitze umdestillirt wurde, indem bei jeder Destillation rgfältig das zuerst Uebergehende entfernt wurde. Ich zweifle shalb nicht mehr an der Identität dieser beiden Säuren, und ich das valeriansaure Chinin, welches mit der künstlichen Säure rgestellt wird, besitzt durchaus in jeder Hinsicht die chemischen und physikalischen Eigenschaften des mit der natürlichen aleriansäure bereiteten Salzes. Es ist ebenfalls kein Zweifel rhanden, dass die therapeutische Wirkung nicht dieselbe sei; h habe freilich in dieser Hinsicht noch keine Vergleichung gestellt, aber bei meiner Rückkehr in die Maremmen von om beabsichtige ich diese Untersuchung der beiden Säuren id der beiden Salze vorzunehmen.

Verbindungen der Valeriansäure.

Die Salze der Valeriansäure, welche bisher untersucht wor-n sind, sind diejenigen mit dem Kali, Natron, Ammoniak, aryt, Strontian, Kalk, der Magnesia, Thonerde, Beryllerde, irkonerde, dem Manganoxydul, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kobalt-, ickel-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberoxyd (s. das ehrbuch von Berzelius).

Ich werde hier nur 4 neue Verbindungen der Valeriansäure beschreiben, nämlich mit dem Chinin, dem Cadmiumoxyd, anyloxyd *) und Uranoxyd, und noch einige Betrachtun-

*) Indem ich völlig den Ansichten des Hrn. Péligot über die nstitution des gelben Uranoxyds beistimme, betrachte ich dieses xyd nicht als ein Uranoxyd, sondern als ein Oxyd des Uranyls, und h nenne valeriansaures Uranyloxyd, oder einfacher Valerianat des anyls, die Verbindung eines Aequivalentes der Valeriansäure mit Aeq. des Uranyloxyds $(U_2O_2)O + V$. Ich nenne das Uranoxydul einfach das Uranoxyd, und die Salze, welche dasselbe bildet, Uranoxydsalze oder Uransalze, weil dieses neue Metall nur einen mit Sicherheit bekannten Oxydationsgrad hat, wie das Cadmium, Lithium u. s. w., d weil der Name Oxydul also bis jetzt unnöthig ist. Das gelbe xyd also ist ein Oxyd des Uranyls; das schwarze Oxyd oder das lzartige Deutoxyd $2UO + (U_2O_2)O$ ist ein zweibasisches Uranylat s Urans, und das salzartige Tritoxyd oder das olivenfarbige Oxyd) $+ (U_2O_2)$ O ist ein neutrales Uranylat vom Uran. Was die bein Suboxyde betrifft, von denen Péligot spricht, so würde das eine raunes Oxyd) zusammengesetzt sein $= U_4O_3$, und das andere (ap-

gen machen über diejenigen mit der Baryterde und dem Silberoxyd.

Das valeriansaure Chinin.

Ich bereite dieses Salz dadurch, dass ich eine Auflösung der Valeriansäure in destillirtem Wasser in der Kälte mit einer concentrirten Auflösung von Chinin in Alkohol von 36° sättige und darauf das gebildete Valerianat der freiwilligen Verdampfung aussetze, oder auch dasselbe bei einer sehr niedrigen Wärme abdampfe. In beiden Fällen erhält man das valeriansaure Chinin in schönen Krystallen, welche die Form von rectangulären Octaëdern haben, deren 4 Flächen sehr gross und die 4 andern sehr klein sind.

---

felgrünes Oxyd) ist noch nicht analysirt worden. Das erstere dieser Suboxyde würde den Namen *Tri-Quadri-Uranoxyd* erhalten können (s. dies. Journ. Bd. XXIV. S. 442).

Wenn man auf diese Sauerstoffverbindungen des Urans die neue Nomenclatur anwendet, welche das Verhältniss der Atome ausdrückt und die ich in der ersten Versammlung der italiänischen Naturforscher zu Pisa vortrug, woselbst sie von den italiänischen Chemikern nicht ganz verworfen wurde, so würde man für diese Verbindungen folgende Benennungen haben:

Uranium U, von Péligot entdecktes Metall;

Oxyde uranique $U + O$, das Protoxyd von Péligot, oder Uran, als einfacher Körper betrachtet;

Uranyle, oder *Oxyde bibiuranique* U_2O_2,U, Uranyl, neues Radical von Péligot;

Oxyde uranylique $(U_2O_2) + O$, Uranyloxyd von Péligot, oder das gelbe Oxyd der Chemiker;

Uranylate d'uranium $UO + (U_2O_2)O$, salzartiges Tritoxyd, oder olivenfarbiges Oxyd, entdeckt von Péligot;

Uranylate bibasique d'uranium $2UO + (U_2O_2)O$, salzartiges Deutoxyd, oder das schwarze Oxyd von Péligot, Protoxyd der Chemiker;

Oxyde tri-quadri-uranique U_4O_3, braunes Suboxyd, entdeckt von Péligot;

Sous-oxyde d'urane, grünes Suboxyd, von Péligot entdeckt.

(Vergl. *Esposizione d'una nuova Nomenclatura esprimente il rapporto atomico*, 2° *edit.* in dem *Giornale scientifico letterario de Pérouse, ann. 1840.*)

Wenn diese Krystalle sich durch Abkühlung der Auflösung bilden, so sind sie so zusammengruppirt, dass man nicht leicht die octaëdrische Form erkennen kann, aber durch freiwillige Verdampfung erhält man sie von einander getrennt und mit einer sehr deutlichen Form. Diese Krystalle sind ziemlich hart anzufühlen und gleichen nicht den anderen Salzen des Chinins, welche fast immer in seidenartigen Nadeln krystallisiren. Man kann auch allemal das valeriansaure Salz in dieser letztern Form erhalten, wenn man nämlich die Auflösung der Einwirkung einer anhaltenden Wärme unterwirft, welche jedoch niemals sich bis zum Kochpuncte erheben darf, weil dieses Salz leicht ein harzartiges Ansehen annimmt und sich aus der heissen Flüssigkeit in der Form brauner Tropfen ausscheidet, deren Natur ich noch nicht untersucht habe. Indessen trifft es sich zuweilen, dass man die octaëdrische Krystallisation nicht unterbrechen und aufheben kann, ungeachtet man die Auflösung des Valerianats erwärmt hat. Es scheint also, dass dieses Salz in zweierlei krystallinischen Formen existiren kann, und es wäre auch wohl möglich, dass jene gummiartigen Tropfen ein mit dem valeriansauren Chinin isomerischer Körper wären. Diese Tropfen lösen sich nur sehr schwierig in Wasser auf, und ihre Bildung findet ohne eine bemerkbare Entwickelung von Valeriansäure statt. In der That könnte schon ihre harzartige Natur allein ihre geringe Löslichkeit in Wasser erklären. Das krystallisirte valeriansaure Chinin ist nicht sehr löslich in Wasser, aber es ist sehr auflöslich in Alkohol und beinahe unlöslich in Aether, welcher es jedoch sehr aufbläht. Es hat, wie alle valeriansauren Verbindungen, einen etwas widerlichen Geruch nach Valeriansäure; wie diese wird es grösstentheils von anderen organischen Säuren zersetzt; es ist kein Zweifel, dass die in dem Magensafte enthaltenen Säuren die Valeriansäure von der Basis abscheiden; indessen sind ihre Wirkungen ungeachtet ihrer Zersetzung constant, welches man der constanten Menge des Chinins zuschreiben muss, das in dem Augenblicke der Freiwerdung von der Valeriansäure sich vielleicht in der für die therapeutische Wirkung günstigsten Lage befindet.

Valeriansaures Cadmiumoxyd.

Das kohlensaure Cadmiumoxyd wird nur sehr langsam durch die Auflösung der Valeriansäure zersetzt; indessen, wenn man dasselbe einige Tage mit der letztern in Berührung lässt, besonders wenn man einen ziemlich grossen Ueberschuss des Carbonats anwendet, so findet die Verbindung endlich statt, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur. Die bis zur Krystallhaut abgedampfte Auflösung liefert schöne silberähnliche Blätter, ähnlich denjenigen der Borsäure, aber fettiger anzusehen. Dieses Salz löst sich in Wasser und in Alkohol auf.

Valeriansaures Uranyloxyd.

Dieses Salz wurde erhalten durch Zersetzung eines Aequivalentes valeriansauren Silberoxyds durch 1 Aeq. Uranylchlorür. Die Auflösung, welche der freiwilligen Verdampfung beim Ausschlusse der Luft überlassen wurde, trocknete zu einer glänzenden firnissähnlichen, gelb gefärbten Masse ein. Ich habe dieses valeriansaure Salz nicht krystallisirt erhalten können; es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einer mässigen Hitze ausgesetzt, verliert es zuletzt seine Valeriansäure und hinterlässt einen Rückstand von Uranyloxyd.

Valeriansaures Uranoxyd.

Wenn man eine Auflösung von valeriansaurem Uranyloxyd, welche einen grossen Ueberschuss von Valeriansäure enthält, in einer verschlossenen Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so reducirt sich das Uranyloxyd und wird in Uranoxyd verwandelt; seinen Sauerstoff überträgt es auf die Elemente der mit ihm verbundenen Valeriansäure, welche sich zersetzt, mit gleichzeitiger Entwickelung eines Gases, welches ich noch nicht genau untersucht habe, das aber, wie ich vermuthe, ein Gemenge ist von Kohlenoxyd, von Kohlensäure, von Kohlenwasserstoff und von Wasserstoff. Während dieser Einwirkung sieht man am Boden der Flasche eine violettfarbige Substanz sich ansammeln, welche nichts Anderes ist als das valeriansaure Uranoxyd, mehr oder weniger gesättigt, je nachdem die Valeriansäure in einem grössern oder geringern Ueberschusse in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dieser Ueberschuss der Säure näm-

lich hat keine Zersetzung erleiden können und verbindet sich deshalb mit dem gebildeten Uranoxyd. Es ist wahrscheinlich, dass man, um eine neutrale valeriansaure Verbindung zu erhalten, zu der Auflösung des valeriansauren Uranyloxyds einen Ueberschuss von 2 Aeq. der Valeriansäure hinzufügen muss. Ich beabsichtige noch, so weit es mir möglich sein wird, auf die Producte der Zersetzung zurückzukommen, welche das valeriansaure Uranyloxyd, wenn es, in Wasser aufgelöst, der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, erleidet. Da ich vermuthe, dass die Einwirkung vor sich geht (dieses bin ich jedoch weit entfernt, mit Bestimmtheit behaupten zu wollen) unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Wasser, so könnte man vielleicht folgende Gleichung aufstellen:

$$([U_2O_2]O + H_{18}C_{10}O_3) + (2H_{18}C_{10}O_3) = 2(UO + H_{18}C_{10}O_3) + C_2O_2 + CO_2 + 7H_2C + H_4.$$

Das valeriansaure Uranoxyd ist violett gefärbt und unlöslich; es verwandelt sich während des Trocknens an der Luft in ein gelbliches Pulver. Man muss jedoch bemerken, dass das valeriansaure Salz, womit ich operirte, das Hydrat des Uranoxyds enthielt. Vielleicht, dass die neutrale Verbindung der Valeriansäure keine Veränderung erleidet durch Einwirkung der Luft, und dass die gelbe Verbindung, in welche sich mein Uranoxydhydrat enthaltendes valeriansaures Salz verwandelte, ihre Farbe nur der Umwandlung dieses letztern Körpers in das Uranylhydrat verdankt. Ich habe das valeriansaure Uranyloxyd nicht mehr zu meiner Disposition, um neue Versuche machen zu können; aber ich bin geneigt zu glauben, dass, wenn man eine Auflösung des vollkommen neutralen valeriansauren Uranyloxyds dem Sonnenlichte aussetzt, man nur Uranoxydhydrat erhält, welches, gut ausgewaschen, getrocknet und bis 300° erhitzt, wasserfreies und reines Uranyloxyd liefern muss, identisch mit dem, welches aus dem oxalsauren Uranyloxyd von Ebelmen dargestellt worden ist, dem man die Methode der Bereitung dieses Oxyds verdankt, da er dasselbe zuerst isolirt hat (s. *Annal. de chim. et de phys. T. V. p. 198*). Die Auflösung des valeriansauren Uranyloxyds, aus welcher sich jenes violette Präcipitat abgesetzt hat, besitzt einen ganz eigenthümlichen Geruch, der verschieden ist von dem der Valeriansäure. Die

geringe Menge der Lösung, über welche ich zu gebieten hatte, hat mir nicht erlaubt, meine Untersuchungen so weit, als ich es gewünscht hätte, auszudehnen. Es würde interessant sein, im Detail alle die Producte zu studiren, welche sich bei der Zersetzung auch der anderen Uranyloxydsalze mit einer organischen Säure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bilden.

Die valeriansaure Baryterde.

Ich habe über dieses Salz nichts besonders Interessantes mitzutheilen, ausser dass ich mich habe überzeugen wollen, ob es in an der Luft unveränderlichen Prismen krystallisirt, wie Trommsdorff (*Annalen d. Pharmacie, Bd. I. S. 176*) sagt, oder ob es unkrystallisirbar sei, wie Dumas behauptet (*Annal. de chim. et de phys. T. LXXIII. p. 135*). Eine concentrirte Auflösung dieses Salzes, mehrere Tage lang im Sommer der freiwilligen Verdunstung überlassen, hat mir keine Krystalle geliefert, obgleich sie eine sirupartige Consistenz hatte; sie nahm zuletzt das Ansehen einer farblosen Gelée an.

Valeriansaures Silberoxyd.

Dieses Salz kann in schönen Blättern, ähnlich denjenigen der Borsäure, erhalten werden, wenn man in kochendem Wasser das Präcipitat auflöst, welches sich in einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd bildet, zu welcher man eine concentrirte Auflösung von valeriansaurem Baryt gesetzt hat. Dieses Salz schwärzt sich so leicht durch das Licht, besonders wenn es in Blättern krystallisirt ist, dass man es sehr schwierig vollkommen weis sich verschaffen kann, selbst wenn man auch in der Dunkelheit arbeitet. Es ist auch in Wasser, besonders in kochendem, nicht so wenig löslich, als man es glauben könnte; deswegen besteht auch die vortheilhafteste Methode, dasselbe zu bereiten, darin, dass man frisch gefälltes und noch feuchtes Silberoxyd so lange mit einer concentrirten Auflösung der Valeriansäure behandelt, bis alles Oxyd sich in weisses krystallinisches Pulver von valeriansaurem Silberoxyd verwandelt hat, welches man in kochendem Wasser auflöst, wenn man es in schönen Blättern krystallisirt erhalten will. Wenn man dieses erste Hydrat der Valeriansäure auf gut getrocknetes Silberoxyd giesst, so erzeugt sich viel Hitze in Folge der augenblicklichen Bildung des valeriansauren Silberoxyds.

Saure Verbindungen der Valeriansäure.

Wenn man die ölartige Valeriansäure in eine gesättigte Auflösung von valeriansaurem Chinin giesst und die Flüssigkeit umrührt, so sieht man nach kurzer Zeit ölartige Tropfen zu Boden fallen, während freie Valeriansäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Wenn man die valeriansaure Baryterde durch eine hinlängliche Quantität von Salpetersäure zersetzt, so hält die ölartige Säure in einer ebenfalls ölartigen Verbindung einen beträchtlichen Theil der valeriansauren Baryterde zurück. Diese beiden Erfahrungen scheinen zu beweisen, dass auch saure valeriansaure Salze existiren, und dass dasjenige des Chinins weniger löslich ist als das neutrale Salz.

Das Valeron.

Wenn man die valeriansaure Baryterde der trocknen Destillation unterwirft, so geht eine Flüssigkeit über, welche einen ganz eigenthümlichen Geruch besitzt und deren Dämpfe die Augen und die Nase stark reizen; man kann diese Substanz wohl für Valeron halten, um so mehr, da man findet, dass in der Retorte kohlensaure Baryterde zurückbleibt.

Neue Salze des Chinins. Das milchsaure Chinin.

Wenn man die Milchsäure mit Chinin sättigt und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung aussetzt in einem flachen Gefässe, so erhält man zuletzt zusammengruppirte seidenartige Nadeln von milchsaurem Chinin, welche stärker zusammengedrückt sind als die des schwefelsauren Chinins. Das milchsaure Chinin krystallisirt nicht so leicht als das schwefelsaure und das valeriansaure, und es ist auflöslicher als diese letzteren Salze.

Das *ameisensaure* Chinin krystallisirt leicht in Nadeln, ähnlich denjenigen des schwefelsauren, und es ist ziemlich auflöslich in Wasser. Das ameisensaure Cinchonin hingegen krystallisirt weit schwieriger; die Auflösung dieses letztern Salzes, zur sirupartigen Consistenz abgedampft, gesteht zu einer aus in einander verflochtenen Nadeln zusammengesetzten Masse.

Ich habe das *pikrinsalpetersaure* Chinin bereitet, in der Absicht, mir ein Salz von sehr energischer Wirkung zu verschaffen, da das negative Element, eben so wie das positive,

sehr bitter und fiebervertreibend ist; dessenungeachtet ist das pikrinsalpetersaure Chinin ein Salz, welches in Wasser beinahe unlöslich ist, das jedoch von demselben noch gelblich gefärbt wird. Es ist auch in schwachen Säuren sehr wenig auflöslich; unter den Salzen des Chinins ist es eins der am wenigsten auflöslichen. Es ist weniger bitter als die Pikrinsalpetersäure und als das Chinin; in zwei Fällen beim Wechselfieber angewandt, zeigte es keine Wirkung. Man bereitet es auf dem Wege der doppelten Zersetzung, indem man schwefelsaures Chinin und pikrinsalpetersaures Kali nimmt; es bildet ein schönes gelbes unkrystallinisches Pulver. Alkohol löst es auf und Wasser schlägt es aus dieser Auflösung nieder; die alkoholische Auflösung liefert beim Verdampfen keine Krystalle. Wenn es der Einwirkung des kochenden Wassers unterworfen wird, so sammelt es sich schwimmend auf der Oberfläche der Flüssigkeit an in der Form ölartiger bräunlich-gelber Tropfen. Das pikrinsalpetersaure Cinchonin gleicht in jeder Hinsicht der Chininverbindung.

Ich will mit der Bemerkung schliessen, dass es bei der Darstellung der Chininsalze im Allgemeinen besser ist, die Sättigung in der Kälte vorzunehmen, indem die Wärme sehr oft eine Schmelzung und eine Ausscheidung aus der Flüssigkeit verursacht, sei es nun von einem neu entstandenen Salze, oder von Chinin selbst, welche man von Zeit zu Zeit hinzufügt, um die Säure zu sättigen. Ich vermeide diese Unannehmlichkeit durch Anwendung einer sehr concentrirten Auflösung von Chinin in Alkohol, mit welcher ich in der Kälte die wässerige Auflösung der Säure sättige. Die alkoholische Lösung, indem sie in Berührung kommt mit der wässerigen Lösung, bringt das Chinin in den *status nascens*, welcher der Sättigung der Säure sehr günstig ist, da sie die Basis in demselben Augenblicke auflöst.

XXXV.

Neue Untersuchungen über das valeriansaure Chinin, Zinkoxyd u. s. w.

Vom
Prinzen LOUIS-LUCIEN BONAPARTE.

(*Journ. de Chim. méd. etc. T. IX. Nr. 6.*)

Wenn man eine alkoholische Auflösung des Chinins mit Valeriansäure sättigt, dann zur neutralen Flüssigkeit zweimal ihr Volumen destillirtes Wasser hinzufügt und das Ganze der Verdampfung mit Hülfe einer sehr mässigen Wärme des Trokkenofens aussetzt, so erhält man Krystalle von valeriansaurem Chinin. Diese sind fest und luftbeständig und differiren in ihrer Form und ihrem Aussehen so sehr von den anderen Verbindungen dieser Basis, dass es unmöglich ist, dass ein erfahrener Chemiker nicht sogleich dieses auf die gehörige Art dargestellte Salz wiedererkennen sollte. Wenn man dieses Präparat aus dem Handel bezieht, so muss man sich an die Härte der Krystalle und besonders an ihre octaëdrische und hexaëdrische Form, welche man mit Hülfe einer starken Loupe erkennen kann, halten. Obgleich das seidenartige Ansehen, welches man bei allen anderen Salzen des Chinins findet, weder eine Verunreinigung, noch eine Verfälschung des valeriansauren Chinins beweist, da dasselbe auch diese Krystallform annehmen kann, so muss es doch allemal das Misstrauen des Chemikers erwecken, welcher sich dann von der Reinheit oder Unreinheit des Salzes mit Hülfe der Wärme, der Schwefelsäure, des Wassers, des Alkohols u. s. w. überzeugen muss.

Ich halte folgende Details über die Eigenschaften dieses Salzes für nothwendig, damit die Chemiker dasselbe leicht erkennen können, wenn sie es im Handel finden, welcher es zuweilen unrein und selbst verfälscht liefert, wie ich selbst mich davon habe überzeugen können.

Das krystallisirte valeriansaure Chinin, welche Krystallform es auch haben mag, schmilzt, einer Temperatur von ungefähr 90° C. unterworfen, zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, die viele Aehnlichkeit mit dem arabischen Gummi hat. 100 Gran des

krystallisirten valeriansauren Chinins verlieren allein durch Schmelzung $3\frac{1}{3}$ Gran Wasser, das heisst 1 At.; ein zweites At. kann man auf keine Weise abscheiden, wovon man sich leicht überzeugen kann, denn wenn man die Temperatur nur unmerklich erhöht, so entwickeln sich aus der schmelzenden Masse fast ganz reine Dämpfe vom ersten Hydrat der Valeriansäure. Man kann also annehmen, dass das krystallisirte valeriansaure Chinin gebildet ist aus 1 Aeq. Valeriansäure, 1 Aeq. Chinin und 2 Aeq. Wasser, von denen das eine als Krystallisationswasser darin enthalten ist.

Die glasartige Masse des valeriansauren Chinins löst sich leicht in Alkohol auf; wenn die Auflösung concentrirt ist, erhält man das Salz bei der Verdunstung als eine amorphe Masse, ohne Spur von Krystallisation; aber wenn man der alkoholischen Auflösung der glasigen Masse ungefähr ihr eigenes Volumen Wasser hinzufügt und das Ganze bei einer sehr gelinden Wärme der Verdunstung aussetzt, so erhält man das valeriansaure Chinin mit 2 At. Wasser krystallisirt. Ich will dieses valeriansaure Chinin das *Bihydrat* dieses Salzes nennen, während ich dem geschmolzenen Salze, welches nur 1 At. Wasser enthält, den Namen *Hydrat* gebe.

Um noch aus dem geschmolzenen und in Alkohol aufgelösten valeriansauren Chinin die Krystalle des Bihydrats zu erhalten, darf die Schmelzung nicht zu anhaltend und die Hitze nicht über 90° C. gewesen sein; wenn diese Grenze überschritten wird, entwickelt sich, wie ich schon gesagt habe, Valeriansäure, und die glasige Masse enthält einen Ueberschuss von freiem Chinin, welches durch Wasser aus der alkoholischen Lösung präcipitirt wird.

Die öligen Tropfen, welche sich in einer kochenden Auflösung des valeriansauren Chinins absetzen, sind nur das geschmolzene Salz *). Das Salz, welches bei dem Schmelzen

---

*) Bevor ich diese Tropfen analysirt hatte, glaubte ich, dass sie einen isomerischen Körper, ein valeriansaures Chinin bilden könnten, aber als ich sie von Neuem untersuchte, habe ich mich davon überzeugen können, dass sie nichts Anderes sind als das geschmolzene und in Wasser sehr wenig lösliche erste Hydrat der valeriansauren

der Krystalle sich bildet, hat dieselbe Zusammensetzung wie diese ölartigen Tropfen. Die alkoholische Auflösung, so wie die der glasartigen Masse, mit Wasser verdünnt und der freiwilligen Verdunstung ausgesetzt, liefert, ohne Hinzufügung einer neuen Quantität Valeriansäure, das krystallisirte Salz. Niemals darf man aber die glasige Masse oder die ölartigen Tropfen einer zu starken oder zu anhaltenden Wärme unterwerfen; wenn dieses der Fall war, so muss man nothwendig ein wenig Valeriansäure hinzufügen, um das freigewordene Chinin zu sättigen, welches sich sonst beim Zusatz von Wasser niederschlagen würde.

Die ölartigen Tropfen sind also, anstatt ein basisches Salz zu bilden, nur ein valeriansaures Chinin, welches geschmolzen ist und dadurch theilweise Wasser verloren hat.

Man bereitet dieses selbige Valeriansalz, wenn man zu einer wässerigen concentrirten Auflösung des valeriansauren Chinins das erste Hydrat der Valeriansäure hinzufügt. Ich glaubte anfangs, dass die ölartigen Tropfen, welche sich in diesem Falle bilden und sich am Boden des Gefässes ansammeln, ein saures valeriansaures Salz wären, aber ihre Zusammensetzung sprach nicht für diese Ansicht. Sie bestehen nur aus dem ersten Hydrat des valeriansauren Chinins, und ihre Bildung erklärt sich aus der Verwandtschaft des Monohydrats der Valeriansäure zu dem Wasser, welche zur Existenz des Bihydrats vom valeriansauren Chinin nothwendig ist. Das Hydrat des valeriansauren Chinins, welches sich unter diesen Umständen bildet, schlägt sich, da es sehr wenig auflöslich ist, mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften als ölartige Tropfen nieder.

Verbindung. Die Umwandlung des Bihydrats des valeriansauren Chinins in das Hydrat dieser Verbindung, mit Hülfe der Wärme, ist ein Phänomen, ganz analog der Umwandlung des Trihydrats der Valeriansäure in das Monohydrat derselben und in Wasser, bei der Destillation der erstern dieser beiden Säuren. Das von mir beschriebene pikrinsalpetersaure oder kohlenstickstoffsaure Chinin und Cichonin und die salpetersauren Salze dieser Basis bieten alle dasselbe Phänomen dar, so dass nämlich das valeriansaure und pikrinsalpetersaure Salz sich in ölartige Tropfen, nicht aber, wie das salpetersaure Chinin nach einer mehrtägigen Berührung mit dieser Flüssigkeit, in ein krystallisirtes Salz verwandelt.

Wenn man zu einer alkoholischen Auflösung des valeriansauren Chinins eine gleichfalls alkoholische Auflösung von Chinin fügt, so wird die Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser sehr getrübt, welches durch das freie Chinin verursacht wird. Die filtrirte Flüssigkeit enthält einen Ueberschuss von Chinin aufgelöst und bringt die blaue Farbe des durch eine schwache Säure gerötheten Lakmuspapiers wieder hervor; sie kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, oder doch wenigstens nur mit vieler Schwierigkeit, und die Krystalle, welche dann entstehen, gleichen, durch die Loupe betrachtet, so sehr denjenigen des neutralen valeriansauren Salzes, dass sie wahrscheinlich mit diesen identisch sind, und durch den Einfluss der Krystallisation der Ueberschuss des Chinins sich ausscheidet; diess ist um so mehr wahrscheinlich, da die Krystalle sich dem unbewaffneten Auge in pulverförmiger Gestalt darstellen; durch die Loupe betrachtet, zeigen sie sich niemals bestimmt von einander getrennt, sondern wie vermischt mit einer andern amorphen Substanz, welche in diesem Falle das nicht chemisch gebundene Chinin ist. Wenn also ein basisch-valeriansaures Salz existirt, so beruht doch dessen Existenz auf sehr schwachen Verwandtschaften.

Die Krystallform des valeriansauren Chinins ist die eines Octaëders, von dessen Flächen einige in ihrem Verhältnisse zu den anderen sehr gross sind. Wenn es rein ist, krystallisirt es immer in dieser Form, sobald man eine concentrirte Auflösung dieses Salzes der Verdunstung bei einer gelinden Hitze des Abdampfofens aussetzt. Auch unter anderen Umständen krystallisirt es oft in derselben Form, oder wohl auch noch in derjenigen eines Hexaëders, welche letztere nur durch eine zunehmende Verkümmerung einiger gewisser Flächen entsteht; diese Verkümmerung kann stattfinden, wenn die Krystalle sich zu schnell bilden, wie die durch Abkühlung gewonnenen, oder durch eine zu sehr beschleunigte Verdampfung des Alkohols in einer hydro-alkoholischen Auflösung des valeriansauren Chinins. Es ereignet sich auch zuweilen, aber selten, dass die Krystalle sich mit einer ausserordentlichen Schnelligkeit bilden bei einer plötzlichen Temperaturveränderung, oder aus einer andern Ursache; man bemerkt dann, dass die Krystalle das Ansehen seidenartiger Nadeln haben, welche sich zu einer derjenigen der anderen Chininsalze analogen Masse vereinigen. Ich habe zu-

weilen sogar diese seidenartigen Nadeln in grosser Menge erhalten, als ich eine wässerige Auflösung des valeriansauren Chinins bei einer Temperatur von 15° C. der freiwilligen Verdampfung überliess. Die Form des unregelmässigen Octaëders ist also dem valeriansauren Chinin am eigenthümlichsten; diese charakterisirt diess Salz ganz besonders, und deswegen müssen wir auf dieselbe ein gewisses Gewicht legen.

Eine concentrirte alkoholische Auflösung von valeriansaurem Chinin:

1) Präcipitirt die wässerige neutrale und concentrirte Auflösung des salpetersauren Silberoxyds. Das Präcipitat ist auflöslich in vielem Wasser, und es verschwindet ganz durch Hinzufügung einiger Tropfen Salpetersäure.

2) Die wässerige Auflösung des valeriansauren Chinins trübt nicht diejenige des Chlorbaryums.

3) Bis zum Kochen erhitzt, scheiden sich ölartige Tropfen vom ersten Hydrat des valeriansauren Chinins im geschmolzenen Zustande aus.

4) Man bemerkt die Bildung und Ausscheidung derselben Tropfen, wenn man die wässerige und concentrirte Auflösung des Bihydrats des valeriansauren Chinins mit dem Monohydrat der Valeriansäure zusammen schüttelt.

5) Wenn man die Auflösung selbst nur mit schwachen Säuren behandelt, so scheidet sich die Valeriansäure aus, welche man leicht an ihrem Geruche erkennt, und wenn man diese Zersetzung mit dem festen valeriansauren Chinin und einer concentrirten Auflösung einer Säure bewerkstelligt, so erhält man die Valeriansäure als eine ölartige Substanz.

6) Eine grosse Menge Wasser löst diese Säure gänzlich auf, wenn das valeriansaure Chinin nicht eine Spur von Valerianöl enthält.

Die Krystallform, so wie die Untersuchung dieser chemischen Reactionen, lassen uns leicht die Unreinheit oder die Verfälschung des valeriansauren Chinins erkennen. Die Methode, welche mir für die Darstellung dieses Salzes die passendste scheint, ist folgende:

In eine alkoholische und concentrirte Auflösung von Chinin giesst man so viel Valeriansäure, dass ein geringer Ueber-

schuss vorhanden ist, welches man mit Hülfe des Lakmuspapiers erkennt; man verdünnt die alkoholische Auflösung mit ungefähr dem Volumen nach zweimal so viel destillirtem Wasser. Man rührt das Gemenge gut um und setzt es einer gelinden Wärme des Trockenofens aus, welche nicht 50° C. übersteigen darf. Wenn ein grosser Theil des Alkohols verdampft ist, fängt das valeriansaure Salz an, in schönen Octaëdern herauszukrystallisiren, welche sich von Tage zu Tage vermehren und, wenn die Verdampfung beendigt ist, nur eine einzige zusammenhängende Masse bilden.

Andere Methoden geben das valeriansaure Chinin schneller, aber auch unreiner, und seine Krystallisation ist weniger regelmässig.

Welche Methode man auch bei der Darstellung dieser Verbindung anwendet, so muss man eine zu starke Hitze vermeiden, welche bewirken würde, wie angegeben worden ist, dass die ölartigen Tropfen des geschmolzenen valeriansauren Chinins sich aus der Flüssigkeit ausscheiden. Man kann leicht diese Tropfen wieder in Krystalle verwandeln, wenn man sie in Alkohol auflöst, Wasser hinzufügt und das Ganze bei sehr gelinder Wärme abdampft.

Wenn nicht viel auf die chemische Reinheit dieses Salzes ankommt, so könnte man es auch nach der Methode des Professor Peretti darstellen, durch doppelte Zersetzung; man bedient sich dazu des gewöhnlichen schwefelsauren Chinins (welches ich immer neutral machen würde durch Hinzufügung von Schwefelsäure) und des valeriansauren Kalkes, eins wie das andere in schwachem Alkohol aufgelöst. Wenn man es für vortheilhaft hält, kann man sich des valeriansauren Kalkes bedienen, welchen man bei der Sättigung des von der Valerianwurzel abdestillirten Wassers mit Kalk erhält. Das so erhaltene Kalksalz, welches niemals sehr rein ist, ist folglich auch wenig geschickt, ein gutes valeriansaures Chinin zu liefern. Man könnte nur ein solches mit Hülfe zahlreicher Krystallisationen zu Wege bringen. Um den valeriansauren Kalk rein sich zu verschaffen, muss man zur Sättigung der reinen Säure mit Kalk seine Zuflucht nehmen; aber dann würde man auch besser und schneller das valeriansaure Chinin durch directe Sättigung der Säure mit der Basis bereiten können.

Ich schliesse damit, geschicktere Chemiker, als ich bin, aufzufordern, das valeriansaure Chinin zur Aufklärung und Feststellung der Atomenzahl dieser Basis zu benutzen. Der Vorzug, welchen man demselben geben muss, beruht auf der Schönheit der Krystallform dieses Salzes.

Das valeriansaure Zinkoxyd.

Unter den valeriansauren Salzen, welche ich zur therapeutischen Anwendung vorgeschlagen und dem klinischen Studium empfohlen habe, hat bis jetzt dasjenige des Zinks besonders die Aufmerksamkeit der Aerzte verdient. In der letzten Ausgabe seines *Lehrbuchs der Chemie* beschrieb Berzelius diese Verbindung mit folgenden Worten: „Dieses Salz bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, ist in der Luft unveränderlich, bei + 140° ohne Zersetzung schmelzbar, in Wasser und Alkohol löslich.“ Ich habe dieses Salz mehrere Male bereitet, und um es mit den von Berzelius angeführten Charakteren zu erhalten, ist die beste Methode die, dass man eine wässerige Auflösung der reinen Valeriansäure mit dem frisch präcipitirten wasserhaltigen kohlensauren Zinkoxyd sättigt. Die Sättigung muss mit Hülfe der Wärme geschehen, und man lässt die neutrale oder etwas saure Flüssigkeit bei einer sehr gelinden Temperatur des Trockenofens, welche nicht 50° C. überschreitet, verdampfen.

Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man ein in schönen flitterartigen Blättchen krystallisirtes Salz; man muss ein besonderes Gewicht auf diese Form legen, da sie als unterscheidender Charakter dieses Zinksalzes von dem des Cadmiumoxyds dient, welche die einzigen unter den bekannten valeriansauren Verbindungen sind, die in Blättchen krystallisiren. Das valeriansaure Cadmiumoxyd gleicht dem Zinksalze sehr hinsichtlich seiner Krystallform; es ist jedoch immer weniger glänzend; unter sonst gleichen Bedingungen ist das Volumen der Krystalle grösser, und es hat überhaupt eine grössere Neigung, zu krystallisiren.

Das valeriansaure Silberoxyd krystallisirt auch zuweilen in der Form schöner Blättchen, so besonders dasjenige, welches man durch Auflösung des pulverförmigen Salzes beim Erkalten dieser Auflösung erhält; aber da es wenig auflöslich ist, und

das Licht es sehr leicht schwärzt, so unterscheidet man dasselbe mit Leichtigkeit von den anderen valeriansauren Salzen.

XXXVI.
Kurze Notizen.

Von

Prof. JUCH in Schweinfurt.

(Fortsetzung von Heft 1. S. 64.)

Darstellung von kieselerdefreiem kohlensaurem Kali aus gewöhnlicher Potasche. Man löst 1 Pfd. rohe Potasche in 1 Pfd. Regenwasser auf und setzt 8 Loth feingepulverte Holzkohle zu. Unter öfterem Umschütteln lässt man das Gemenge 24 Stunden stehen, filtrirt dann ab und findet dann beim Eindampfen und Sättigen mit einer Säure keine Spur von Kieselerde, die sich sonst kaum auf andere Weise entfernen lässt.

Sehr dauerhafter Kitt für eiserne Dampfröhren. Man zersetzt guten Leinölfirniss mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Bleiweiss, Braunstein und weissem Pfeifenthon, bis die gewünschte Consistenz erreicht ist. Dieser Kitt wird fast noch fester als Stein.

Literatur.

Geschichte der Chemie. Von Dr. H. Kopp, ausserordentlichem Prof. der Physik und Chemie an der Universität Giessen. Erster Theil. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1843. 8. 455 S.

Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Von Dr. J. Liebig, Prof. etc. 5. umgearbeitete u. sehr verm. Auflage. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1843. 8. 506 S.

Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Asche, der Säuren, insbesondere des Essigs so wie des Braunsteins, auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth. Für Chemiker, Pharmaceuten, Techniker und Kaufleute, lediglich nach eigenen Versuchen bearbeitet von Dr. R. Fresenius u. Dr. H. Will, Assistenten am chemischen Laboratorio zu Giessen. Heidelberg, academ. Verlagshandlung v. L. F. Winter. 1843.

Abriss der anorganischen Chemie als Grundlage zum Unterrichte in Realgymnasien und höheren Bürgerschulen, bearbeitet von A. Jahn. Dresden u. Leipzig, Arnold'sche Buchhandl. 1843.

Lehrbuch der Chemie, von J. J. Berzelius. 5. Aufl. I. Bd. 6. u. 7. Lfg. Dresden u. Leipzig, Arnold'sche Buchhandlung.

XXXVII.

Ueber die chlorsauren Salze.

Von

ALEXANDER WAECHTER.

Die Verbindungen der Chlorsäure mit Basen sind, mit alleiniger Ausnahme des chlorsauren Kali's, in Bezug auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung nicht in der Vollständigkeit untersucht worden, als die Verbindungen einer so wichtigen Säure verdienen.

Chenevix legte 1802 der Londoner Societät die erste umfassende Arbeit über diesen Gegenstand vor. Er stellte die chlorsauren Salze, welche er beschreibt, durch Einwirkung von Chlorgas auf die entweder in Wasser gelösten oder suspendirten Metalloxyde dar, erhielt sie hierdurch jedoch nur in so geringen Mengen und in einem so unvollkommenen Zustande der Reinheit, dass er selbst nicht einmal für die Angaben der physikalischen Eigenschaften mit Gewissheit stehen will. — Hauptsächlich hat er durch seine Untersuchung nachgewiesen, dass gewisse Verbindungen, wie das Quecksilbersublimat, die Metallbuttern u. a. m., die man früher für chlorsaure Salze hielt, Chlormetalle seien. Nachdem es Gay-Lussac 1814 gelungen war, die wässrige Chlorsäure rein darzustellen, nahm Vauquelin die Arbeiten von Chenevix wieder auf und zeigte, dass die durch directe Verbindung der Chlorsäure mit Metalloxyden hervorgebrachten Chlorate mit den von Chenevix auf anderem Wege erzeugten identisch seien. Da er auf dem von ihm eingeschlagenen Wege dieselben in reinerem Zustande als sein Vorgänger erhielt, hat er die Angaben desselben über die Eigenschaften der Salze mehrfach berichtigt, jedoch über die Zusammensetzung derselben gar keine Untersuchungen angestellt. — Diese Lücke auszufüllen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Chlorsaures Natron. $\dot{\text{Na}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{Cl}}}$

Die Krystallform des chlorsauren Natrons gehört dem regulären System an. Die gewöhnliche Form ist ein Würfel mit Tetraëderflächen und Granatoëderflächen. Es ist löslich in 3 Theilen kalten und weniger heissen Wassers, in Alkohol aber nur in sehr unbedeutender Menge. Erhitzt, schmilzt es

bei nahe derselben Temperatur wie das Kalisalz, entwickelt dabei, wie dieses, Sauerstoffgas und hinterlässt ein alkalisch reagirendes Chlornatrium. Chlorsaures Natron ist wasserfrei und besteht aus:

29,31 Th.	Natron
70,69 Th.	Chlorsäure
100,00 Th.	chlors. Natron.

Chlorsaures Lithion. $Li\ddot{\ddot{C}}l + \dot{H}$.

Kohlensaures Lithion wurde in reiner wässriger Chlorsäure gelöst. Die neutrale Flüssigkeit, über Schwefelsäure eingedunstet, lieferte keine erkennbare Krystalle, sondern erstarrte zu einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde zum Behuf der Untersuchung zwischen erwärmtem Löschpapier ausgepresst, dann über Schwefelsäure vollends getrocknet. Das so erhaltene chlorsaure Lithion bildete eine weisse, sehr zerfliessliche Salzmasse, die schon bei 50° C. schmilzt und bei 140° C. anfängt, Wasser, Sauerstoff und etwas Chlor abzugeben. Erhitzt man bis die Gasentwickelung aufhört, so hat man ein alkalisch reagirendes Chlorlithium als Rückstand. Um die Menge des mit dem Wasser und Sauerstoff entwichenen Chlors zu bestimmen, wurden 0,2836 Gr. des Salzes bis zur vollen Zersetzung geschmolzen. Die hierdurch erhaltenen 0,1176 Gr. basisch reagirenden Chlorlithiums lieferten 0,4030 Gr. Chlorsilber. Der Verlust an Chlor war demnach nur sehr gering.

Um die Zusammensetzung des Salzes zu bestimmen, wurden 0,6700 Gr. chlorsauren Lithions mittelst Salzsäure in Chlorlithium verwandelt, dieses wiederum in schwefelsaures Lithion. Die Menge desselben betrug 0,3655 Gr. Da das Salz ein neutrales ist, so ergiebt sich hieraus folgende Zusammensetzung:

Lithion	14,59
Chlorsäure	76,31
Wasser	9,10
chlors. Lithion	100,00.

Das Salz ist in Alkohol leicht löslich.

Chlorsaures Ammoniak. $N\dot{H}_4\ddot{\ddot{C}}l$.

Chlorsaurer Baryt wurde mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung lieferte, über

Schwefelsäure verdunstet, prismatische, nicht deutlich bestimmbare Krystalle, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nur unbedeutend löslich sind. Vauquelin giebt an, dass das Salz sich noch unter dem Kochpuncte des Wassers verflüchtige. Diese Angabe beruht aber nur auf einem Irrthum. Erhitzt, zersetzt es sich bei 102° C. plötzlich und unter rother Lichterscheinung. Die Producte der Zersetzung sind Wasserdampf, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff, salzsaures Gas, Salmiak. Mit brennbaren Substanzen gemischt, detonirt es durch einen Schlag eben so wie das Kalisalz. — Um die Zusammensetzung des chlorsauren Ammoniaks zu ermitteln, wurden 1,0635 Gr. des trocknen Salzes mit chlorfreier Kalilauge im Silbertiegel eingedunstet und geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es wurden 1,5005 Gr. Chlorsilber erhalten. Hieraus ergiebt sich:

Ammoniumoxyd	25,75
Chlorsäure	74,25
	100,00.

Chlorsaurer Baryt. $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot}{Cl}+\dot{H}$.

Dieses Salz bereitete ich in grösserer Menge zur Darstellung der reinen Chlorsäure und mehrerer chlorsaurer Salze durch Sättigen unreiner, mittelst Kieselflussäure aus chlorsaurem Kali dargestellter Chlorsäure mit kohlensaurem Baryt. Es krystallisirt unter Lichtentwickelung in Formen des 2- und 2gliedrigen Systems. Die gewöhnlichste Form ist eine rhombische Säule von 97°39′ mit 2 gegen die Axe gleich geneigten, unter Winkeln von 39°48′ schiefen Endflächen, die auf den Säulenkanten von 97°39′ gerade aufgesetzt sind. Erhitzt, giebt der chlorsaure Baryt bei 120° sein Krystallwasser, 5,88 p.C., ab, fängt bei 250° an, Sauerstoff abzugeben, geräth bei einer 400° C. übersteigenden Temperatur in Fluss und giebt dann allen Sauerstoff nebst einer Spur Chlor ab. Geschieht die Erhitzung schnell, so zersetzt es sich plötzlich unter Detonation. — Mit brennbaren Körpern gemischt, zersetzt es sich durch einen Schlag eben so wie das Kalisalz.

1 Gramm des bei 200° getrockneten, also wasserfreien, Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure niederge-

schlagen. Es wurden 0,7717 Gr. schwefelsauren Baryts erhalten. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

Baryt	46,53
Chlorsäure	47,59
Wasser	5,88
	100,00.

Um zu untersuchen, wie beträchtlich die Menge des Chlors sei, die mit dem Sauerstoffe beim Erhitzen des chlorsauren Baryts entweicht, wurden 1,7250 Gr. des wasserfreien Salzes mit frisch geglühter Kieselerde vermischt und durch Hitze zersetzt. Der Glühverlust betrug 0,5450 Gr. Hieraus ergiebt sich, dass 0,0030 Gr. Chlor mit dem Sauerstoffe entwichen waren, die sich auch durch den Geruch bemerklich machten. Chlorsaurer Baryt ist in absolutem Alkohol nur in äusserst geringer Menge löslich und färbt die Alkoholflamme intensiv grün.

Chlorsaure Strontianerde. $\dot{Sr}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$.

Kohlensaurer Strontian wurde in Chlorsäure gelöst; die Lösung lieferte, über Schwefelsäure bis zur Sirupsconsistenz eingedunstet, grosse pyramidale Krystalle, die dem 2- und 2 gliedrigen System anzugehören scheinen, aber, weil sie an der Luft schnell feucht wurden, keiner Messung unterworfen werden konnten. In Alkohol sind sie unlöslich. Beim Erhitzen zerspringen sie, ohne Wasser abzugeben, und schmelzen bei nahe derselben Temperatur wie das Barytsalz; stärker erhitzt, geben sie ihren Sauerstoff nebst einer Spur Chlor ab, und ein alkalisch reagirendes Chlorstrontium bleibt als Rückstand. — Mit brennbaren Körpern gemischt, detonirt es durch einen Schlag eben so wie chlorsaures Kali.

1,0290 Gr. des Salzes, in Weingeist gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, gaben 0,7400 Gr. schwefelsauren Strontians. Das Salz besteht also aus:

Strontianerde	40,71
Chlorsäure	59,29
	100,00.

Chlorsaure Kalkerde. $\dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl} + 2\dot{H}$.

Eine neutrale Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in reiner wässriger Chlorsäure lieferte, über Schwefelsäure bis zur

Sirupsconsistenz eingedunstet, deutliche Krystalle von chlorsaurem Kalk. — Sie gehören dem 2- und 1gliedr. Krystallsysteme an und sind schiefe rhombische Säulen mit schiefer Endfläche. Einer Messung konnten sie nicht unterworfen werden, da sie an der Luft sehr schnell zerflossen. In Alkohol sind sie leicht löslich und färben dessen Flamme schön roth. — Erhitzt man die Krystalle schnell bis etwas über 100° C., so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; steigert man die Temperatur dagegen langsam, so verlieren sie, ohne zu schmelzen, ihr Krystallwasser (14,10 p. C.), sind dann wasserfrei und schmelzen erst bei einer wenig niederen Temperatur als die entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen, geben wie diese Sauerstoff und eine Spur von Chlor ab und hinterlassen ein alkalisch reagirendes Chlorcalcium.

0,8950 Gr. des krystallisirten Salzes lieferten, in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, 0,3700 Gr. kohlensaurer Kalkerde. Das Salz besteht hiernach aus:

Kalkerde	23,36
Chlorsäure	62,54
Wasser	14,10
	100,00.

Chlorsaure Bittererde. $\dot{Mg}\,\ddot{\bar{Cl}}+6\dot{H}$.

Die durch Zersetzen von chlorsaurem Baryt mittelst schwefelsaurer Bittererde erhaltene neutrale Lösung von chlorsaurer Bittererde lieferte, beim Eindunsten über Schwefelsäure, nur eine krystallinisch-blättrige, sehr zerfliessliche Salzmasse, die sich in Alkohol ebenfalls sehr leicht löste. Sie wurde Behufs der Untersuchung durch Pressen zwischen erwärmtem Löschpapier von der Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure vollends getrocknet. — Die chlorsaure Magnesia schmilzt bei 40° C., fängt bei circa 120° an, Wasser, Sauerstoff und Chlor abzugeben. Der Rückstand bei fortgesetzter Erhitzung ist ein Gemenge von Magnesia mit Chlormagnesium, bei sehr schneller Erhitzung auch nur Magnesia.

1,003 Gr. chlorsaure Magnesia wurden durch Erhitzen zersetzt; der Rückstand, durch Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia verwandelt, betrug 0,510 Gr. Sie besteht also aus:

Magnesia	13,77
Chlorsäure	50,35
Wasser	35,98
	100,00.

Chlorsaures Manganoxydul.

Diese Verbindung habe ich nicht in fester Form darstellen können. Die farblose Lösung, die man durch Zersetzen von chlorsaurem Baryt mit schwefelsaurem Manganoxydul erhält, zerfällt beim Eindunsten über Schwefelsäure bei einem gewissen Concentrationsgrade in Chlor, Sauerstoff und Mangansuperoxydhydrat. Ich muss mich daher darauf beschränken, das Verhalten der verdünnten Lösung anzuführen. Diese verändert sich selbst beim Kochen nicht. Setzt man verdünnte Schwefelsäure zu ihr hinzu, so wird sie intensiv roth gefärbt durch Entstehung von schwefelsaurem Manganoxyd auf Kosten des Sauerstoffes der Chlorsäure. Setzt man etwas von der Lösung vom chlorsauren Manganoxydul zu einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein brauner krystallinischer Niederschlag, der ein inniges Gemenge von Mangansuperoxyd und in concentrirter Schwefelsäure unlöslichem schwefelsaurem Manganoxydul ist.

Chlorsaures Eisenoxydul.

Durch Zersetzung einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von chlorsaurem Baryt in der Kälte erhält man eine farblose neutrale Lösung von chlorsaurem Eisenoxydul. Diese entmischt sich jedoch, wenn die Temperatur nicht sehr niedrig ist, von selbst, indem sie ihre Neutralität ändert, ein zimmtfarbenes, basisch-chlorsaures Eisenoxyd zu Boden fallen lässt und eine tiefrothe Lösung von chlorsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid zurücklässt.

Chlorsaures Zinnoxydul.

Frisch gefälltes Zinnoxydulhydrat löste sich in wässriger Chlorsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Diese entmischte sich jedoch nach wenig Minuten von selbst unter heftigen Detonationen und Erwärmung und bildete nach beendeter Zersetzung eine gallertartige Masse. Laut Untersuchung enthielt

diese Zinnoxydhydrat, Zinnchlorid, viel freie Chlorsäure. 12 At. $\dot{Sn}\,\ddot{\bar{C}l} = \dot{Sn}\,\bar{C}l_2 + 11\,\ddot{Sn} + 10\,\ddot{\bar{C}l}$.

Die Detonationen entstanden durch von der gleichzeitigen Erwärmung bedingte Zersetzung eines Antheils Chlorsäure.

Chlorsaures Zinkoxyd. $\dot{Zn}\,\ddot{\bar{C}l} + 6\dot{\bar{H}}$.

Die durch Zersetzung von chlorsaurem Baryt mittelst schwefelsauren Zinkoxyds erhaltene Lösung des chlorsauren Zinkoxyds lieferte beim Eindunsten über Schwefelsäure eine krystallinische, sehr zerfliessliche Salzmasse, die sich auch in Alkohol sehr leicht löst. Das chlorsaure Zinkoxyd schmilzt bei 60° C., giebt bei einer wenig höhern Temperatur Chlor, Sauerstoff und Wasser ab und hinterlässt, wenn man die Hitze weit genug steigert, reines Zinkoxyd.

0,9655 Gr. des Salzes wurden, in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt. Der ausgesüsste Niederschlag geglüht, betrug 0,2295 Gr. Es enthält demnach:

23,72	Zinkoxyd
44,46	Chlorsäure
31,82	Wasser
100,00.	

Chlorsaures Nickeloxyd. $\dot{Ni}\,\ddot{\bar{C}l} + 6\dot{\bar{H}}$.

Die durch Zersetzung des chlorsauren Baryts und schwefelsauren Nickeloxyds erhaltene neutrale Lösung dieses Salzes lieferte beim Eindunsten über Schwefelsäure sehr schöne reguläre Octaëder von dunkelgrüner Farbe, die an der Luft sehr schnell zerflossen und sich in Alkohol sehr leicht lösten. — Bei 80° C. schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und beginnen bei 140° C., sich unter Abgabe von Wasser, Chlor und Sauerstoff zu zersetzen. Wenn man die Temperatur hierbei nicht über 200° C. steigert, bleibt als Rückstand ein schwarzes Gemenge von Nickelsuperoxyd und Chlornickel, das bei gelindem Glühen eine gelbgraue Farbe annimmt und dann ein basisches Chlornickel ist. Dieses anhaltend geglüht, wird in reines Nickeloxyd von silbergrauer Farbe umgewandelt.

1,4150 Gr. chlorsaures Nickeloxyd, in Wasser gelöst, heiss mit Kalilauge gefällt, lieferten 0,3150 Gr. Nickeloxyd.

Die Krystalle bestanden also aus:

Nickeloxyd	22,50
Chlorsäure	45,16
Wasser	32,34
	100,00.

Chlorsaures Kobaltoxyd. $\dot{C}o\ddot{\bar{C}}l + 6\dot{H}$.

Chlorsaurer Baryt wurde mit schwefelsaurem Kobaltoxyd zersetzt; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindunsten über Schwefelsäure ebenfalls reguläre Octaëder, aber in Combination mit dem Würfel. Die Krystalle sind äusserst zerfliesslich, lösen sich leicht in Alkohol, schmelzen bei 50° C., zersetzen sich schon bei 100° vollkommen unter Abgabe von Chlor, Sauerstoff und Wasser und Zurücklassung von reinem Kobaltsuperoxyd.

1,0015 Gr. chlorsaures Kobaltoxyd, in Wasser gelöst, mit verdünnter Kalilösung kochend gefällt, lieferten 0,2270 Gr. Kobaltoxyd. Das Salz besteht also aus:

Kobaltoxyd	22,48
Chlorsäure	45,18
Wasser	32,34
	100,00.

Chlorsaures Kupferoxyd. $\dot{C}u\ddot{\bar{C}}l + 6\dot{H}$.

Die durch Zersetzung von chlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene Lösung dieses Salzes lieferte beim Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine dunkelgrüne Flüssigkeit von Sirupsconsistenz, die erst einer starken Kälte ausgesetzt, zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nur selten gelang es mir, deutliche Krystalle zu erhalten, welche reguläre Octaëder zu sein schienen. Das chlorsaure Kupferoxyd ist sehr zerfliesslich und löst sich leicht in Alkohol. Es schmilzt bei 65° C. und beginnt bei einer etwas höhern Temperatur sich zu zersetzen. Das geschmolzene chlorsaure Kupferoxyd wird erst bei einer bedeutend niederen Temperatur (bei 20° C.) als sein Schmelzpunct (65° C.) wieder fest, selbst wenn es noch nicht im mindesten durch die Hitze zersetzt ist. — Wird es bis 100° C. erhitzt, so entwickelt es Gasblasen, deren jede eine kleine Detonation verursacht. Lässt man die Zersetzung

bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen, so erhält man einen grünen Körper als Rückstand, der erst bei einer 260° C. übersteigenden Temperatur weiter zersetzt wird. — Er ist in Wasser unlöslich, löst sich in verdünnten Säuren aber leicht, die Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, die Lösung in Salzsäure riecht stark nach Chlor. Stark erhitzt, giebt diese Verbindung Wasser, Chlor und Sauerstoff ab, und ein reines chlorfreies Kupferoxyd bleibt als Rückstand. Der grüne Körper war also ein basisch-chlorsaures Kupferoxyd mit Wassergehalt.

1,2140 Gr. chlorsaures Kupferoxyd wurden in Wasser gelöst und im Kochen mit Kalilauge gefällt. Es wurden 0,2850 Gr. Kupferoxyd erhalten. Hiernach besteht das Salz aus:

Kupferoxyd	23,45
Chlorsäure	44,60
Wasser	31,95
	100,00.

Chlorsaures Bleioxyd. $\dot{Pb}\ddot{\ddot{Cl}}+\dot{H}$.

Durch Sättigen von reiner Chlorsäure mit Bleioxyd erhält man eine neutral reagirende Lösung dieses Salzes, die ohne Zersetzung über der Spiritusflamme so weit concentrirt werden kann, dass sie beim Erkalten krystallisirt. Die Krystalle sind 2- und 2gliedrig, rhombische Prismata mit gerade aufgesetzter Endfläche. Sie sind im Anfange durchsichtig und von ausgezeichnetem Glanz, werden jedoch an der Luft schnell matt und undurchsichtig. Sie zerfliessen nicht, lösen sich aber sehr leicht in Wasser und Alkohol. Mit brennbaren Körpern gemischt, detoniren sie durch einen Schlag eben so heftig wie das Kalisalz.

Bei 150° C. verlieren sie 4,59 p. C. Wasser, bei 230° C. zersetzen sie sich plötzlich unter Zischen, indem Chlor und Sauerstoff entweicht und eine schwarze, theilweise geschmolzene Masse zurückbleibt, die ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Chlorblei ist, welches bei weiterem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in ein gelbes basisches Chlorblei von constanter Zusammensetzung verwandelt wird.

1,0900 Gr. chlorsauren Bleioxyds lieferten 0,8200 Gr. schwefelsauren Bleioxyds. Das Salz besteht demnach aus:

Bleioxyd	56,92
Chlorsäure	38,49
Wasser	4,59
	100,00.

0,8700 Gr. des basischen Chlorblei's, in Salpetersäure gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, lieferten 0,6400 Gr. Chlorsilber. Es bestand also aus:

Bleioxyd	28,64
Chlorblei	71,36
	100,00 = $\dot{P}b + 2PbCl$.

Zur Controle dieser Zusammensetzung wurden 0,9850 Gr. des vom Wasser befreiten chlorsauren Bleioxyds mit einer gewogenen Menge frisch geglühter Kieselsäure vermengt und bis zum Glühen erhitzt. Sie verloren hierbei 0,3280 Gr., welche genau dem Verlust von $^8/_9$ des im chlorsauren Bleioxyd enthaltenen Sauerstoffes und $^1/_3$ des Chlors entsprechen, wie es ebenfalls die Zusammensetzung des rückständigen Chlorblei's ergeben.

Chlorsaures Silberoxyd. $\dot{A}g\ddot{\ddot{C}}l$.

Durch Auflösen von Silberoxyd in reiner Chlorsäure erhält man eine Flüssigkeit von neutraler Reaction, die beim Eindunsten deutlich erkennbare Krystalle liefert, welche dem 4gliedrigen System angehören. Die beobachteten Flächen sind die Flächen der 1. und 2. quadrat. Säule, die gerade Endfläche, die Flächen eines 2. Quadrat-Octaëders, auf den vorherrschend ausgebildeten Flächen der ersten Säule gerade aufgesetzt (Neigung in den Endkanten des Octaëders 93° 45′ — 54′). Ausserdem finden sich die gerade Endfläche und eine untergeordnete Fläche in der Zone des Quadratoctaëders und der 2. Säule. — Das chlorsaure Silberoxyd ist wasserfrei, löst sich in circa 5 Th. kalten Wassers und ebenfalls in Alkohol ohne Veränderung, es schmilzt bei 230° C., beginnt bei 270° Sauerstoff abzugeben, dem eine Spur Chlor beigemengt ist. Wird es bis zur Beendigung der Gasentwickelung erhitzt, so bleibt Chlorsilber als Rückstand. Die Sauerstoffabgabe geschieht viel leichter und schneller, wenn man es mit Kupferoxyd oder Braunstein vermischt. Wenn man chlorsaures Silber sehr schnell erhitzt, so zersetzt es sich auf einmal unter Explosion und Licht-

erscheinung. Mit brennbaren Substanzen gemischt, detonirt es durch einen Schlag weit stärker als das Kalisalz. 1 Gramm chlorsaures Silberoxyd liefert 0,7500 Gr. Chlorsilber, das Salz besteht also aus:

Silberoxyd	60,63
Chlorsäure	39,37
	100,00.

Durch Hineinleiten von Chlor durch Wasser, das Silberoxyd in Suspension hält, entsteht ebenfalls chlorsaures Silberoxyd, nur wird dieses wiederum, wenn man zu lange Chlorgas hindurchleitet, so zersetzt, dass Sauerstoffgas gasförmig entweicht und Chlorsilber und freie Chlorsäure (keine Ueberchlorsäure) entstehen. — Durch Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Silberoxyd, oder auch feinzertheiltes metallisches Silber, entsteht keine Chlorsäure, sondern ein Gemenge von Silbersuperoxyd und Chlorsilber.

Chlorsaures Silberoxyd-Ammoniak. $\dot{A}g\ddot{\ddot{Cl}} + 2NH_3$.

Durch Auflösen von chlorsaurem Silberoxyd in Ammoniak und Eindunsten der Lösung erhält man prismatische, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle dieses Salzes. Bei 100° C. schmelzen sie und verlieren ihr Ammoniak, so dass, wenn die Hitze 279° C. nicht überstieg, reines chlorsaures Silberoxyd zurückbleibt. Schnell erhitzt, zersetzen sie sich unter Explosion und Lichterscheinung. Die Lösung dieses Salzes, mit Kali versetzt, giebt einen grauen Niederschlag von Berthollet'schem Knallsilber. Das Salz besteht aus:

chlors. Silberoxyd	84,81
Ammoniak	15,19
	100,00.

Chlorsaures Quecksilberoxydul. $\dot{H}g\ddot{\ddot{Cl}}$.

Frisch gefälltes Quecksilberoxydul wurde in Chlorsäure gelöst; die Lösung, über Schwefelsäure eingedunstet, lieferte bis zum letzten Tropfen schöne, fast zolllange, prismatische Krystalle, die dem 2- und 2gliedrigen System angehören, an der Luft aber schnell ihre Durchsichtigkeit und Glanz verlieren und matt werden. Wasser und Alkohol lösen die noch nicht

veränderten Krystalle leicht und ohne Rückstand auf, die schon veränderten jedoch mit Zurücklassung eines geringen weissen Rückstandes, der beim Kochen schwarz wurde. — Reibt man das Salz mit Wasser und Chlornatrium zusammen, so erhält man einen weissen Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral. Das Salz ist hiernach neutrales chlorsaures Quecksilberoxydul. — Erhitzt, giebt dieses Salz bei 250° Sauerstoff ab und setzt sich in ein Gemenge von rothem Quecksilberoxyd und Sublimat um, von dem bei 295° letzteres abdestillirt werden kann, und ersteres, wenn die Temperatur 370° nicht übersteigt, zurückbleibt. Erhitzt man schnell, so geht die Zersetzung plötzlich vor sich und man nimmt auch Chlor unter den Zersetzungsproducten wahr.

Die schon von Vauquelin beschriebene unlösliche Modification dieses Salzes erhielt ich durch Eindunsten der Lösung des Salzes im Wasserbade bis zur Trockne und Extrahiren der rückständigen krystallinischen Masse mit Wasser, als ein weisses unlösliches Pulver, das, mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben, ebenfalls einen weissen Niederschlag von Calomel gab, also kein basisches Salz war, und in Essigsäure sich vollkommen löste. Aus der essigsauren Lösung wurde durch Salzsäure alles Quecksilber als Calomel gefällt. Es lieferte erhitzt dieselben Zersetzungsproducte wie das lösliche krystallisirte Salz. — Die saure Flüssigkeit, mit der es ausgewaschen war, setzte beim Eindunsten Calomel in Warzen und basisches chlorsaures Quecksilberoxyd in Krystallen ab. — Mit brennbaren Körpern gemengt, explodirt das chlorsaure Quecksilberoxydul eben so heftig wie das Silbersalz.

Um die Zusammensetzung des krystallisirten chlorsauren Quecksilberoxyduls zu bestimmen, wurden zur Bestimmung des Quecksilbers 1,2010 Gr. mit Zinnchlorür gefällt. Es resultirten 0,8285 Gr. Quecksilber.

Zur Bestimmung der Chlorsäure wurden 0,8590 Gr. des Salzes mit chlorfreier kaustischer Lauge gekocht, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit im Silbertiegel eingedunstet und geschmolzen, dann wieder aufgelöst und mit salpetersaurem Silber nach Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt. 0,4345 Gr. Chlorsilber entstanden. Hiernach besteht das Salz aus:

Quecksilberoxydul	73,63
Chlorsäure	26,37
	100,00.

Chlorsaures Quecksilberoxyd. $\dot{H}g_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{C}l} + \dot{H}$.

Durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in Chlorsäure und Eindunsten der Lösung im Wasserbade erhielt ich chlorsaures Quecksilberoxyd in kleinen tafelförmigen Krystallen, die dem 4gliedrigen System anzugehören scheinen. Sie sind Octaëder mit vorherrschender gerader Endfläche. — Erhitzt, geben sie zuerst Wasser, später Sauerstoff ab, setzen sich dann in ein Gemenge von rothem Quecksilberoxyd und Sublimat um, von dem letzteres bei 295° C. abdestillirt. Erhitzt man das Salz schnell, so zersetzt sich das Salz plötzlich, und dann tritt auch Chlor unter den Zersetzungsproducten auf. — Mit brennbaren Körpern gemischt, entzündet es sich meist schon beim Mengen, entflammt aber ohne Detonation. Von Wasser wird es in ein lösliches saures und unlösliches basisches Salz zerlegt. Reibt man es mit Chlornatrium und wenig Wasser zusammen, so scheidet sich ein Quecksilberoxychlorid mit rother Farbe aus und die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral. Das Salz ist also ein basisches.

Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, wurden 1,0800 Gr. in Salzsäure gelöst und mit Zinnchlorür gefällt. Es resultirten 0,7202 Gr. Quecksilber. Der Chlorsäuregehalt wurde wie beim Oxydulsalz bestimmt. 0,8690 Gr. des Salzes gaben 0,4100 Gr. Chlorsilber. Das Salz besteht also aus:

Quecksilberoxyd	72,13
Chlorsäure	24,91
Wasser	2,96
	100,00.

Chlorsaures Cadmiumoxyd. $\dot{C}d \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{C}l} + 2\dot{H}$.

Die durch Fällen von chlorsaurem Baryt mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd erhaltene Lösung dieses Salzes gab beim Eindunsten über Schwefelsäure prismatische, sehr zerfliessliche Krystalle, die sich ebenfalls in Alkohol leicht lösten. Bei 80° C. schmelzen sie und geben Wasser, Sauerstoff und Chlor

ab. Der Rückstand ist, wenn die Hitze stark genug war, eine graue geflossene Masse, ein Gemenge von Cadmiumoxyd mit Chlorcadmium. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so zieht dieses einen Theil Chlorcadmium aus, der andere bleibt, mit dem Cadmiumoxyd zu einem unlöslichen, weissen basischen Chlorcadmium verbunden, zurück, in dem aber das Chlorcadmium so lose mit dem Cadmiumoxyd verbunden ist, dass es schon durch die Kohlensäure der Luft in ein Gemenge von kohlensaurem Cadmiumoxyd und Chlorcadmium verwandelt wird, aus dem letzteres durch Wasser ausziehbar ist.

2,730 Gr. chlorsaures Cadmium lieferten 1,235 Gr. Schwefelcadmium. — Das Salz besteht also aus:

Cadmiumoxyd	40,56
Chlorsäure	47,90
Wasser	11,45
	100,00.

Chlorsaures Wismuthoxyd.

Die Auflösung von Wismuthoxyd in Chlorsäure zersetzt sich bei der Concentration im Vacuum, indem ein basisches Chlorwismuth zu Boden fällt und unterchlorige Säure sich entwickelt; ich habe daher das chlorsaure Wismuthoxyd nicht isoliren können.

XXXVIII.

Ueber antike Münzen.

(Göttingische gelehrte Anzeigen. No. 130 u. 131. 1843.)

Der königlichen Societät der Wissenschaften wurden am 29. Julius durch den Hofrath Hausmann die in der hierneben befindlichen Tabelle zusammengestellten Resultate von Untersuchungen alter Münzen vorgelegt, welche von Hrn. Münzwardein Brüel zu Hannover, der sich schon durch mehrere chemische Arbeiten rühmlich bekannt gemacht hat, unternommen worden. Diese Mittheilung war von folgenden, aus einem Schreiben des Herrn Brüel entlehnten Notizen begleitet, womit Hofrath Hausmann verschiedene, durch jene Untersuchungen veranlasste Bemerkungen verknüpft hat.

Die in der Tabelle aufgeführten griechischen und römischen Münzen empfing Herr Brüel aus solchen Händen, dass ihre Aechtheit ihm vollkommen verbürgt war. Sämmtliche von ihm untersuchte römische Münzen, mit Ausnahme derer, welche mit 10., 11., 12. und 13. bezeichnet sind, waren äusserlich graulich-weiss, mehr oder weniger mit einem Stich in das Gelbe oder Braune, mehr seidenartig als metallisch glänzend; die Erhabenheiten waren glatt gerieben, wodurch die Schärfe des Gepräges gelitten hatte. An diesen Stellen war die Farbe silberweiss, der Glanz metallisch. Wurden sie mit zwei Zangen erfasst, um sie zu biegen, so zerbrachen sie. Die unter 1. und 2. aufgeführten Münzen zerbrachen bei zweimaligem Biegen. Der Bruch war silberweiss und körnig, nicht hakig, wie es bei Silber von solchem Grade der Reinheit sonst der Fall zu sein pflegt. Bei dem Versuche, ein Stück zu zerschneiden, wurde durch den Druck der Scheere eine Partie feinen Silberstaubes abgelöst. Die unter 3. bis 9. in der Tabelle aufgeführten Denare zerbrachen schon, wenn sie, mit *einer* Zange gefasst, gegen den Daumen der andern Hand gedrückt wurden; sie zeigten, namentlich die Denare des Hadrianus, auf dem Bruche schiefrige Absonderung; die Bruchfläche der einzelnen Schiefern war körnig, wenig glänzend, dem Erdigen sich nähernd; die Oberfläche der Schiefern hatte mehr Perlmutter- als Metallglanz. An mehreren anderen römischen Münzen beobachtete Herr Brüel dieselbe Zerbrechlichkeit, welche schon für sich eine Veränderung anzeigt, die mit ihrem Aggregatzustande vorgegangen sein muss. Die Zerbrechlichkeit scheint zuzunehmen, wenn man die Stücke vorher glüht. Ein Denar von Hadrianus liess sich nach dem Glühen mit den Fingern ohne Hülfe einer Zange zerknicken. Der Bruch zeigte schiefrige Absonderung, gelblich-graue Farbe, ohne Glanz; er hatte ein ganz erdiges Ansehen. Die griechischen Münzen von Neapolis, Hyela, Heraclea, waren auf der Oberfläche braun, auf den abgeriebenen Erhabenheiten zinnweiss, mit geringem Metallglanz. Die Münze von Hyela zerbrach wegen ihrer bedeutenden Dicke schwieriger als die römischen Denare; ein zweimaliges Biegen ertrug sie aber ebenfalls nicht. Die Bruchfläche war körnig, mit Anlage zur schiefrigen Absonderung; die Farbe der Bruchfläche war weiss,

während die römischen Münzen 3. bis 9. auf dem fris
Bruche röthlich-grau aussahen. Die Münze von Heraclea
brach leicht, hatte blättriges Gefüge und glänzte, wie die
Hyela, auf dem Bruche mehr seidenartig als metallisch.
Münze von Neapolis wurde auf ihre Zerbrechlichkeit nicht
prüft. Die Bracteaten, welche dem Saalsdorfer Funde von 1
angehören, erhielt Hr. Brüel von Hrn. Dr. Schönemann
der eine Beschreibung davon im *Braunschweigischen Mag*
v. J. 1842. Stück 34, 35 und 36 gegeben hat. Die Mei
nischen Bracteaten sind von Heinrich dem Erlauchten zwisc
1250 und 1270 geprägt und wenigstens vor 1290 vergrab
Die Niedersächsischen Bracteaten, wahrscheinlich Helmstedt
vor 1250 geprägt, sind ebenfalls vor 1290 vergraben.
untersuchten Stücke waren kleine, dünne Flittern, an den
von der ursprünglichen Form und dem Gepräge nichts m
zu erkennen war; ihre Farbe war braun, nur einzelne Flitt
erschienen auf einer Seite weiss; andere waren mit kohl
saurem Kupferoxyd begleitet. Der Silbergehalt war bei bei
Sorten sehr verschieden. Die gewöhnliche Probe ergab bei
Meissnischen Bracteaten 14 Loth 10 Grän bis 13 Loth 10 G
bei den Niedersächsischen 12 Loth 8 Grän bis 10 Loth 16 G
Silber pro Mark.

Das merkwürdigste Resultat der von Hrn. Brüel an
stellten Untersuchungen ist unstreitig die Auffindung von *Ch*
und *Bromsilber* in den meisten der von ihm analysirten
Münzen. Besonders gross ist der Gehalt an Chlorsilber in
griechischen Münzen und in den Meissnischen und Nie
sächsischen Bracteaten. Wurde eine Partie von Blättchen
letzteren in die Mitte einer Glasröhre gelegt und über
kleinen Spirituslampe erhitzt, so saigerte das geschmol
Chlorsilber aus und floss auf den Boden der geneigt gehalt
Röhre. Bei einer griechischen Münze von Neapolis ist es
Brüel gelungen, den Avers in Gestalt einer höchst dün
aus Chlorsilber (wahrscheinlich mit Bromsilber, Zinnoxyd
Goldpurpur gemengt) bestehenden Scheibe zu erhalten, we
ohne die Form einzubüssen, der Einwirkung der Salpeter
widerstanden hat. Während die convexe Seite abgeschliffe
zeigt die concave noch sehr deutlich das Gepräge. Die Sc
wurde so stark erwärmt, als sie ohne zu schmelzen vert

nte, wodurch ihre Festigkeit vermehrt worden. Hr. Brüel
die Güte gehabt, sie dem Hofr. Hausmann zu übersen-
. Bei dem Anblicke dieses aus Chlorsilber bestehenden
ərses könnte man wohl auf die Vermuthung kommen, dass
die Oberflächen der Münzen Chlor enthalten, der Kern
r davon befreit geblieben sei. Herr Brüel hat sich indessen
ch einen directen Versuch vom Gegentheile überzeugt. Von
Münze von Hyela war das Chlorsilber durch Behandlung
Ammoniak so gut abgelöst, dass sie auf ihrer ganzen Ober-
ıe silberweiss erschien. Sie war nun matt glänzend und
e das Ansehen, als wäre sie mit einer unendlichen Menge
roskopischer Krystalle bedeckt; sie hatte 10 Procent am
richte abgenommen, aber dieses Zehntel bestand nicht allein
Chlor- und Bromsilber, sondern auch in Zinnoxyd und me-
schem Silber, letzteres in der Form von deutlich erkenn-
en Octaëdern, welche durch das Ammoniak ihres Bindemit-
beraubt waren. Bei dem Auflösen der von der Chlorsilber-
.le befreiten Hyela in Salpetersäure sonderten sich noch
ı.C. Chlor- und Bromsilber aus.

Ueber die Entstehungsart des Chlor- und Bromsilbers
gt Hr. Brüel keine bestimmte Meinung auszusprechen; jedoch
gt er zu der unstreitig wahrscheinlichsten Annahme hin,
s Chlor und Brom nicht ursprünglich in den Münzen vor-
ıden waren, sondern erst von aussen eingedrungen sind.
'f man dieses annehmen, so wird man auch zugeben müssen,
ı die Aufnahme dieser Stoffe nicht blos nach der Zeitdauer
Vergrabenseins, sondern auch nach der Beschaffenheit der
gebung sich richtete, und es daher nicht auffallend finden,
s in den Meissnischen und Niedersächsischen Bracteaten
weit grösserer Gehalt an Chlorsilber entdeckt worden als
den römischen Münzen, und dass in Münzen aus derselben
t, wie in den beiden untersuchten Denaren des Hadrianus,
e sehr abweichende Menge davon sich gefunden hat. Um
ıe Sache mehr in's Klare zu bringen, würde die Unter-
hung alter Münzen, die *nicht* in der Erde gelegen haben,
ıschenswerth sein.

In griechischen Münzen war durch frühere Analysen kein
kgehalt aufgefunden worden, und Göbel hat sogar in seiner
.rift *„über den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der*

Völker der Vorzeit" S. 16 den Satz aufgestellt: dass mit Gewissheit behauptet werden dürfe, dass antike metallische Gegenstände, welche *Zink* enthalten, niemals griechischen Ursprunges seien. Hr. Brüel hat indessen in drei verschiedenen griechischen Münzen einen, wiewohl geringen, Zinkgehalt nachgewiesen. Nach seinen Untersuchungen ist die Mischung mancher römischer Münzen im hohen Grade zusammengesetzt, und unter den Bestandtheilen von mehreren ist von ihm auch ein geringer Gehalt von *Antimon* aufgefunden, der durch frühere Analysen in antiken Münzen noch nicht nachgewiesen worden.

Die in der Tabelle enthaltenen Analysen bestätigen, was auch schon frühere Untersuchungen antiker Münzen gezeigt haben, dass die Beschickungen der Münzen im Alterthume unbestimmt und schwankend waren, und dass oft sehr unreine Metalle dazu verwandt worden. Den grössern Theil der durch die Analysen in den griechischen und römischen Münzen nachgewiesenen Metalle wird man der Unreinheit des angewandten Silbers und Kupfers zuschreiben und daher als ganz zufällige Bestandtheile ansehen dürfen. Dieses leidet durchaus keinen Zweifel hinsichtlich der Metalle, von welchen nur sehr geringe Quantitäten in den Münzen enthalten sind. Dasselbe dürfte zum Theil aber auch von solchen Metallen gelten, von welchen die Menge mehrere Procente beträgt. Der Goldgehalt unter den 1. und 2. aufgeführten Silbermünzen hat gewiss eben so wohl seinen Grund in der unterlassenen Scheidung des Goldes vom Silber, als der Kupfer- und Zinkgehalt der unreinen Beschaffenheit des angewandten Silbers zuzuschreiben ist. Da das Silber im Alterthume, wie jetzt, zum grossen Theile aus Bleiglanz gewonnen wurde, so darf man sich nicht darüber wundern, dass viele griechische und römische Münzen Blei enthalten. Da der Gehalt daran nach den Untersuchungen von Klaproth und Göbel oft nicht ganz unbedeutend ist, doch aber kein Grund vorliegt, anzunehmen, dass es absichtlich dem Silber beigemischt worden, so scheint daraus zu folgen, dass der Process der Scheidung von Blei und Silber im Alterthume weniger vollkommen ausgeführt wurde, als es gegenwärtig geschieht. Eben so wird anzunehmen sein, dass der Silbergehalt der unter 11. 12. 13. aufgeführten Münzen

des Gallienus daher rührt, dass ein Kupfer angewandt wurde, aus welchem der Silbergehalt nicht geschieden war. Der nicht unbedeutende Zinngehalt in diesen Münzen begründet die schon von Klaproth (*Beiträge zur chem. Kenntn. der Min. VI. S. 56*) geäusserte Vermuthung, dass man kein Bergkupfer, sondern Bronze von Statuen oder alten Geräthen dazu verwandt habe.

Die Bemerkung, wie mit dem Sinken des römischen Reiches allmählig auch der Gehalt der Münzen an edlem Metalle abgenommen hat, ist nicht neu; aber die von Hrn. Brüel unternommenen Analysen römischer Münzen aus verschiedenen Zeiten geben eine sehr lehrreiche Uebersicht von dem Gange, den die Verschlechterung ihres Gehaltes genommen. Manche römische Münzen aus dem 3. Jahrhunderte, zu welchen die unter **10.**, **11.** und **12.** aufgeführten gehören, haben einen dünnen, von der innern Masse mehr oder weniger abstechenden Ueberzug, dessen zinnweise Farbe wahrscheinlich die Meinung veranlasst hat, dass sie verzinnt seien. In früherer Zeit sah man den täuschenden Ueberzug, der den sehr überwiegenden Kupfergehalt solcher Münzen verbergen sollte, richtig für eine *Versilberung* an. So findet man in Lud. Savot's Werke *de nummis antiquis, Pars II. Cap. XII.* jene Münzen als „*numismata aerea, quae tenui quadam lamina argentea obducta sunt*" bezeichnet. Franc. Baldini hat dagegen in seiner Ausgabe von J. F. Vaillant's Werke: *numismata Imperat. Rom. T. III. p. 24* zuerst die Meinung aufgestellt, dass der Ueberzug aus *Zinn* bestehe, welche Behauptung auch von Eckhel (*Doctrina numorum veterum, P. I. V. I. Prolegom. Cap. VII. p. XXVII*) wiederholt worden. Besonders auffallend ist es, dass selbst Klaproth, der ein so genauer Chemiker war, dieser irrigen Meinung beipflichtete, da er sich doch durch einen einfachen Versuch vom Gegentheile hätte überzeugen können. (S. Klaproth's *Beiträge zur älteren numismatischen Dokimasie*, in den *Abhandl. d. k. preuss. Acad. d. W. v. d. J. 1792—1797, S. 3 ff.* Desselben *Beiträge zur chem. Kenntn. d. Min. VI. S. 58 ff.*) Diese übrigens sehr schätzbare Arbeit enthält eine Aeusserung, aus welcher hervorzugehen scheint, dass Klaproth daran zweifelte, dass den Römern die Kunst, Kupfer mit Silber zu überziehen, bekannt

gewesen sei. Dass jedoch die Römer die Plattirung mit Silber anwandten, ist nicht allein aus einer Stelle im Plinius (*Hist. nat. XXXIV. C. 17. s. 48*) zu ersehen, sondern wird auch durch versilberte bronzene Arbeiten, die sich aus dem römischen Alterthume erhalten haben, bewiesen*). Verzinnte Metallgeräthe haben sich dagegen, so viel bekannt, unter römischen Alterthümern nicht gefunden, wenn gleich auch die Verzinnung bei den Römern im Gebrauche war (vgl. *Beckmann's Beiträge zur Gesch. der Erfind. IV. S. 363*) Was nun den Ueberzug der oben erwähnten Münzen betrifft, so hat sich Hr. Brüel durch Versuche mit den unter 10., 11. und 12. aufgeführten Denaren des Alexander Severus und Gallienus überzeugt, dass solcher wirklich aus *Silber* besteht. Der Ueberzug wurde durch Berührung mit Schwefelwasserstoffgas augenblicklich geschwärzt, und kurze Zeit mit Chlorgas in Berührung, wurde er am Sonnenlichte erst violett, dann braun. Wie gering indessen die zum Ueberzuge verwandte Silbermenge war, geht aus einer Vergleichung der Silbergehalte der unter 11., 12. und 13. aufgeführten Münzen hervor, indem die Differenz des in dem kupfernen Denar 13. und in den übersilberten Münzen des Gallienus 11. und 12. gefundenen Silbers nach der Tabelle höchstens 0,89 p.C. beträgt. Beiläufig ist hierdurch auch das Irrige der Behauptung Baldini's erwiesen, dass jenes Schein-Silbergeld erst unter Claudius Gothicus eingeführt sei, welche Meinung sich auch bei Eckhel findet. Für die frühere Verfertigung desselben hat Hofr. Hausmann noch einen andern Beweis in Händen, indem er eine übersilberte Kupfermünze des Maximinus (Jul. Verus) besitzt.

---

*) Versilberte Kochgeschirre von Herculanum befinden sich in der Sammlung der Bronzen in dem königlichen Museum zu Neapel. Eine kleine römische Statue, die aus versilberter Bronze besteht, besitzt die Antiquitäten-Sammlung zu Trier.

Tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung

von Denaren

	1. eines Consuls (gezackte Peripherie).	2. des Tiberius.	3. des Vespasianus.	4. des Vespasianus.	5. des Domitianus.	6. des Trajanus.	7. des Hadrianu	8. des Hadrianus.	9. der Faustina Junior.
Absolutes Gewicht in Grammen.	3,102	3,244	2,510	2,432	2,852	2,594	2,885	2,656	2,525
SpecifischesGewicht	10,43	10,45	9,85	9,68	10,12	9,46	9,52	9,50	9,74
Chlorsilber . .	0,31	0,49	0,54	0,63	0,76	0,44	1,86	6,21	0,40
Silber	98,01	98,20	83,53	89,95	92,47	85,12	85,88	76,45	79,93
Kupfer . . .	0,93	0,02	13,34	7,03	5,70	10,70	7,46	11,99	16,76
Gold	0,68	0,95	{ 0,85	0,75	0,65	1,02	1,06	1,54	0,93
Zinn	—	—							
Zink	0,06	0,05	0,16	0,09	0,05	0,14	0,63	0,60	0,15
Blei	—	—	0,03	0,02	—	0,03	0,05	0,08	0,12
Antimon . . .	—	—	0,14	0,08	—	0,05	0,03	0,04	0,21
Eisen	—	—	0,02	0,06	0,05	0,02	0,05	0,03	0,05
Summa	99,99	99,71	98,61	98,61	99,68	97,52	97,02	96,94	98,55
Verlust durch Glühen			0,04	0,08	0,12	0,09	1,04	1,15	0,39

Tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung

	von Denaren				*von Drachmen*			*von Bracteaten*	
	10. des Alexander Severus.	11. des Gallienus.	12. des Gallienus.	13. des Gallienus, v. Kupfer.	14. von Neapolis.	15. von Hyela.	16. von Heraclea.	17. von Meissen.	18. aus Nieder-sachsen.
Absolutes Gewicht in Grammen	2,932	2,825	2,534	2,465	7,073	3,947	0,775	—	—
SpecifischesGewicht	8,94	8,73	8,68	8,35	9,57	9,46	9,02	—	—
Chlorsilber . .	0,90	—	—	—	5,77	8,48	13,04	17,00	10,25
Silber	29,17	3,82	3,91	3,12	87,55	85,37	76,27	74,05	66,57
Kupfer . . .	63,71	85,33	85,25	86,54	4,83	3,22	7,33	6,88	18,39
Gold	{ 3,52	—	—	—	{ 1,05	1,98	3,00	0,43	0,85
Zinn		8,35	9,74	7,81					
Zink	0,83	1,47	0,89	1,50	0,06	0,08	0,05	—	—
Antimon . .	0,04	0,18	0,02	0,90	—	—	—	0,33	0,24
Summa	98,17	99,10	99,81	99,87	99,26	99,08	99,69	98,69	95,80.

Anmerkung. In dem Chlorsilber von 4. 5. 7. 8. 9. 14. 15. 16. wurde *Bromsilber* gefunden, wogegen in dem Chlorsilber von 17. und 18. *kein* Bromsilber entdeckt werden konnte. Das Chlorsilber von 1. 2. 3. 6. 10.st auf einen Bromgehalt nicht untersucht worden.

XXXIX.

Zur galvanischen Vergoldung.

Von

Dr. GRAEGER.

Ueber das Verfahren, Metalle auf galvanischem Wege zu vergolden, ist so viel geschrieben worden, dass man glauben sollte, der Gegenstand sei erschöpft, wenn nicht die häufigen Klagen über mangelhafte Resultate und oft gänzliches Misslingen das Gegentheil bewiesen. Und in der That kann man bisheriges Gelingen mehr dem Zufall als einer aus gründlicher Einsicht hervorgegangenen Behandlungsweise zuschreiben.

Ich habe mich frühzeitig, d. h. als man zuerst hoffen durfte, praktische Anwendung von der in Rede stehenden Erfindung machen zu können, und anhaltend mit den dahin einschlagenden Versuchen beschäftigt, und bin, nachdem ich den langen Weg der Erfahrung, wie ihn auch Andere gewandelt und oft genug umständlich beschrieben haben, gegangen, zu einigen Resultaten gelangt, die mir für die Praxis von der grössten Wichtigkeit scheinen.

1) Der galvanische Apparat.

Von diesem will ich nur bemerken, dass der Bunsen'sche Kohlenapparat, seiner Bequemlichkeit und billigen Beschickung wegen, den Vorzug verdienen möchte.

2) Die Vergoldungsflüssigkeit.

Gewöhnlich wird vorgeschrieben, man solle das neutrale Goldchlorid in der 100fachen Gewichtsmenge reinen Wassers lösen, zum Kochen erhitzen, allmählig 10 Th. eisenblausaures Kali zusetzen und das hierbei gebildete Berlinerblau unter fortwährendem Kochen durch die nöthige Menge Aetzkali zerlegen. Hierbei ist nur zu bemerken, dass man mit viel weniger, reichlich mit dem fünften Theile der oben vorgeschriebenen Menge, ausreicht, indem die Auflöslichkeit des Goldcyanids auf der Bildung eines eigenthümlichen Doppelsalzes beruht, wozu so viel eisenblausaures Kali keineswegs erforderlich ist. Diese Bemerkung bezieht sich nur auf eine gewisse Ersparniss an

eisenblausaurem Kali, denn die Flüssigkeit vergoldet recht gut, wenn zur Zersetzung des Berlinerblau's kein Ueberschuss von Kali verwandt worden war. Hat aber dieses stattgefunden, und reagirt die Flüssigkeit in Folge dessen alkalisch, so werden die Gegenstände in derselben schwarz und missfarbig, und es schlägt sich abwischbares Gold nieder. Dieses findet selbst bei einer völlig neutralen Flüssigkeit statt, weil auch diese bei der fortdauernden Ausscheidung des Goldes alkalisch wird. Man erhält jedoch eine unter allen Umständen tadellose Vergoldung, wenn die Vergoldungsflüssigkeit — doch erst kurz vor ihrer Verwendung — bis zur stark sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird. In einer solchen Flüssigkeit können die Gegenstände so lange verbleiben, bis jene völlig an Gold erschöpft ist, ohne dass ein *nachtheiliges* Schwarzwerden zu befürchten wäre. Sie bekleiden sich zwar auch alsdann oft mit schwarzem oder braunem Ueberzuge, allein ein solcher ist dann gerade ein Beweis, dass alles Gold sich niedergeschlagen hat, und dass nun die Ausscheidung des an seine Stelle getretenen Metalles erfolgt; dieser Ueberzug kann mit verdünnter Schwefelsäure leicht abgewaschen werden, wo dann die schönste Vergoldung sichtbar wird.

3) Die Zersetzungszelle.

Es ist mir nicht bekannt, dass schon irgend wo darauf aufmerksam gemacht worden wäre, dass, wenn man möglichst gleichförmige Goldüberzüge erhalten will, der negative, d. h. der vom Kupfer kommende Pol der Zersetzungszelle den zu vergoldenden Gegenstand von allen Seiten und in möglichst gleich weiter Entfernung umgeben müsse. Ich nehme damit nicht etwa eine neue Entdeckung in Anspruch, denn den Männern von Fach ist das etwas Altes und längst Bekanntes, allein es scheint mir nicht überflüssig, auch den praktischen Vergolder, der sich um die Theorie der galvanischen Säule wenig kümmert, auf diesen wichtigen Punct aufmerksam zu machen. Ich habe mir, um dieses zu erreichen, für jede Art und Form der zu vergoldenden Gegenstände — und für den Vergolder ist das noch leichter, weil beide bei seinen Arbeiten oft wiederkehren — eben so gestaltete Gefässe von Zink fertigen lassen, die die Vergoldungsflüssigkeit aufnehmen und mit dem Kupferpole

der Säule zugleich den negativen Pol der Zersetzungszelle bilden. Ich ziehe Zink hierfür anderen Metallen deshalb vor, weil seine Cyanverbindung weiss ist und daher die Gegenstände weniger verunsäubert, und auch deshalb, weil es so äusserst billig ist und beim Vergolden so wenig angegriffen wird, indem für 3 Th. ausgeschiedenes Gold nur ein Theil Zink aufgelöst wird.

Um jede Verunreinigung und Trübung der Vergoldungsflüssigkeit zu vermeiden, habe ich gleich wie bei einem gewöhnlichen galvanischem Elemente in der Zersetzungszelle poröse Thongefässe eingeschaltet. Diess bietet ausserdem noch den Vortheil, dass man für grosse Oberflächen die Goldlösung dennoch nicht allzu sehr zu verdünnen braucht, indem man den Raum zwischen Zink- und Thongefäss mit verdünnter Kochsalzlösung füllt. Das auf diese Weise abgesetzte Gold zeigt immer die reinste und schönste Farbe. Dass man sehr viele und vielgestaltige Thongefässe gebraucht, kann ihre Anwendung nicht ausschliessen, wenn sie ausserdem praktisch ist, denn diese Gefässe können überall und mit den geringsten Kosten hergestellt werden.

XL.

Ueber das Vorkommen des Jods in dem natürlichen salpetersauren Natron und in der käuflichen Salpetersäure, und von dem Zustande, in dem es sich darin befindet.

Von

LEMBERT.

(*Journ. de pharm. et de chim. Mars 1843. p. 201.*)

Nachdem die Anwesenheit des Jods in der käuflichen Salpetersäure und in dem natürlichen salpetersauren Natron dargethan worden war, blieben noch folgende vier Fragen zu beantworten übrig:

1) In welchem Zustande existirt das Jod in dem natürlichen salpetersauren Natron?

2) In welchem Zustande existirt das Jod in der daraus bereiteten Salpetersäure?

3) Was geht bei der Bereitung der Salpetersäure mit dem Jod vor?

4) Warum enthält die concentrirte Säure Jod und die verdünnte Säure keins?

Erste Frage. Ich hatte anfangs geglaubt, dass das Jod in dem salpetersauren Natron als Jodür existire, aber einige Anomalien der Reaction leiteten mich auf die Annahme, dass es auch in einem andern Zustande und zwar in dem des jodsauren Salzes darin existiren könne. Wirklich hätte das darin ursprünglich existirende Jodür bei der Umwandlung des Natrons in Salpeter unter dem Einflusse derselben sich oxydiren und in jodsaures Salz umwandeln können.

Folgende Versuche beweisen, dass diess der Fall ist.

A. Das natürliche salpetersaure Natron wurde zerstossen, nachher mit einer geringen Menge von destillirtem Wasser gewaschen, und sodann die Flüssigkeit filtrirt und mit ein wenig Stärkemehl gemengt. Es gab darauf folgende Reactionen:

1) Schwefelsäure	sehr geringe Färbung;
2) schweflige Säure	nichts;
3) Chlor	nichts;
4) Zusetzen von schwefliger Säure zu der schon Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit	die Farbe verschwand und erschien nachher dunkler wieder;
5) Zusetzen von Schwefelsäure zu der schon schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit	sehr deutliche Färbung.

B. Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kali mit einem Zusatze von Jodnatrium und sehr wenig Jodkalium und jodsaurem Kali, die so zu sagen die Zusammensetzung des natürlichen salpetersauren Natrons mit Ausnahme der Basis darstellte, zeigte dieselben Reactionen wie dieses Salz, nur dass man nicht nöthig hatte, Schwefelsäure zu der schwefligen Säure zuzusetzen, um die blaue Farbe zu erhalten. Man wird sogleich die Ursache dieses Unterschiedes sehen.

C. Das natürliche salpetersaure Natron wurde zerstossen, mit rectificirtem Weingeist gewaschen, die weingeistige Flüssigkeit bis zur Trockne im Wasserbade abgedampft, der Rück-

stand in destillirtem Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit Stärkemehl versetzt. Es zeigte darauf folgende Reactionen:

1) Schwefelsäure	sehr geringe Färbung;
2) schweflige Säure	nichts;
3) Chlor	nichts;
4) Zusetzen von schwefliger Säure zu der schon Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit	die Farbe verschwand und erschien nicht mehr wieder;
5) Zusetzen von Schwefelsäure zu der schon schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit	nichts.

D. Das salpetersaure Natron, welches mit Alkohol gewaschen, an der Sonne getrocknet, nachher mit destillirtem Wasser gewaschen worden war, gab nach dem Filtriren und Versetzen der Flüssigkeit mit Stärkemehl folgende Reactionen:

1) Schwefelsäure	nichts;
2) schweflige Säure	nichts;
3) Chlor	nichts;
4) Zusetzen von schwefliger Säure zu der schon Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit	Färbung;
5) Zusetzen von Schwefelsäure zu der schon schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit	Färbung.

Es geht offenbar aus den vier vorigen Versuchen hervor, dass das natürliche salpetersaure Natron eine sehr geringe Menge von Jodür und eine noch grössere Menge von jodsaurem Salze enthält.

Vielleicht findet man es sonderbar, dass es nothwendig ist, Schwefelsäure zur schwefligen Säure zuzusetzen, um die Färbung zu erhalten.

Zwei Ursachen können zusammentreffen, um dieses Zusetzen nöthig zu machen. Die erste ist die merkliche alkalische Beschaf-

fenheit des natürlichen salpetersauren Natrons. Die zweite ist die Veränderung, welche das Stärkemehl erleidet, wenn es nicht frisch bereitet ist. Wirklich zeigte die schweflige Säure, nachdem ich ein hinreichend verdünntes Gemenge von jodsaurem Salze und Jodür gemacht und frisches Stärkemehl zugesetzt hatte, darin die Anwesenheit des Jods ohne Beihülfe der Schwefelsäure an. Wenn ich aber eine sehr geringe Menge eines kohlensauren Alkali's oder etwas altes Stärkemehl zusetzte, so wurde die Schwefelsäure durchaus erfordert, um die blaue Färbung hervorzubringen.

Man hat bei den vorigen Reactionen bemerken müssen, dass Chlor niemals die Anwesenheit des Jods als Jodür angezeigt hat, während die Schwefelsäure es beständig anzeigte. Die Ursachen, von denen so eben gesprochen worden ist, haben wahrscheinlich einigen Einfluss darauf. Ausserdem hat Dupasquier gezeigt, dass, um die in sehr geringer Menge vorhandenen Jodüre anzuzeigen, die Schwefelsäure dem Chlor vorzuziehen ist. Aber bei den zahlreichen Versuchen, die ich mit dem natürlichen salpetersauren Natron angestellt habe, bemerkte ich, dass Chlor und Schwefelsäure, gemeinschaftlich angewandt, eine stärkere blaue Farbe geben als Schwefelsäure allein, und dass man folglich durch sie eine geringere Menge erkennen kann.

Zweite Frage. Ich sättigte jodhaltige käufliche Salpetersäure mit kohlensaurem Kali, so dass jedoch letzteres in sehr geringem Ueberschusse vorhanden war. Die Flüssigkeit gab nach dem Filtriren und dem Zusetzen von Stärkemehl dieselben Reactionen wie das natürliche salpetersaure Natron. Daraus ergiebt sich, dass sich das Jod in der käuflichen Salpetersäure als Jodsäure und Jodwasserstoffsäure befindet.

Dritte Frage. Wenn man weiss, in welchem Zustande das Jod in dem natürlichen salpetersauren Natron existirt, so ist es leicht, sich von den Reactionen Rechenschaft zu geben, welche bei der Bereitung der Salpetersäure stattfinden.

Diese Reactionen sind folgende:

1) Wenn man Schwefelsäure auf natürliches salpetersaures Natron giesst, so bildet sich schwefelsaures Natron, die Salpetersäure und Jodsäure werden frei und das Jodür wird

reducirt. Nachher reagirt die Salpetersäure auf das Jod und verwandelt es in Jodsäure.

2) Die Salpetersäure, welche flüchtig ist, geht bei der Destillation über, die Jodsäure dagegen, welche fix ist, bleibt in dem Destillationsapparate. Wenn die Salpetersäure sich ganz oder fast ganz verflüchtigt hat, so steigt die Temperatur. Alsdann wird die Jodsäure in Sauerstoff und Jod zersetzt.

3) Wenn die Jodsäure zersetzt ist, so geht das Jod in den Recipienten über und löst sich in der Salpetersäure, die es färbt, auf.

4) Die Salpetersäure reagirt allmählig auf das Jod, und nach einigen Tagen enthält sie kein freies Jod mehr, sondern einerseits Jodsäure, die durch Reaction der Salpetersäure auf das Jod entsteht, und andererseits Jodsäure und Jodwasserstoffsäure, die durch die Zersetzung einer sehr geringen Menge von Wasser entsteht *).

Diese Theorien werden übrigens durch folgende Versuche bestätigt:

A. Wenn man ein wenig Jodkalium enthaltendes salpetersaures Kali mit Schwefelsäure behandelt, so färbt sich die Masse anfangs braun, unter Entwickelung weniger violetter Dämpfe. In einem Augenblicke, und besonders durch Schütteln, verschwindet die Farbe. Wenn man alsdann mit Wasser verdünnt und sättigt den Ueberschuss der Säure durch kohlensaures Kali, so enthält die Flüssigkeit eine grosse Menge von Jodsäure, welche sich durch schweflige Säure und Stärkemehl erkennen lässt.

B. Wenn man salpetersaures Natron in eine tubulirte Retorte bringt und man giesst Schwefelsäure durch den Tubulus, so bemerkt man, dass blos die letzten Portionen der destillirten Flüssigkeit Jod **) enthalten.

---

*) Wenn die Schwefelsäure concentrirt ist und die salpetrigsauren Dämpfe sich zugleich mit den Joddämpfen entwickeln, so können letztere sogleich in Jodsäure verwandelt werden, und die erhaltene Salpetersäure kann auf der Stelle die Reactionen der käuflichen geben. Sie kann selbst in diesem Falle keine Jodwasserstoffsäure enthalten.

**) Um die Joddämpfe bei dieser Operation zu sehen, muss man

C. Wenn man, wie ich schon im ersten Theile dieser Abhandlung gesagt habe, ein Gemenge von jodhaltiger käuflicher Salpetersäure und von Schwefelsäure macht und nachher destillirt, so geht die ganze Salpetersäure über, ohne die geringste Spur von Jod zu enthalten *). Sobald die Salpetersäure gesammelt ist, gehen, wenn man fortfährt zu erhitzen, Wasser, nachher Joddämpfe über, welche sich in der Salpetersäure auflösen und sie färben. Diese Säure entfärbt sich allmählig, und nach einigen Tagen zeigt sie alle Charaktere der jodhaltigen käuflichen Salpetersäure.

D. Ich habe Salpetersäure von verschiedenen Graden der Concentration mit Jod zusammengebracht. Die Säure färbte sich durch die Auflösung von ein wenig Jod schnell braun. Nach einem ungefähr zweimonatlichen Beisammensein sonderte ich von dem Jod die gefärbte Flüssigkeit ab und die Flaschen blieben verschlossen. Länger als vierzehn Tage nach diesem Abgiessen färbten sich die Flüssigkeiten wie zuvor. Ich sättigte einen Theil davon mit kohlensaurem Kali und behandelte sie mit Stärkemehl, Schwefelsäure, schwefliger Säure und Chlor. Diese Reagentien zeigten mir die Anwesenheit von freiem Jod, von Jodsäure und von Jodwasserstoffsäure an.

Bei diesen Versuchen hatte ich den Sättigungspunct ein wenig überschritten. Indem ich daher fürchtete, dass der Ueberschuss von kohlensaurem Alkali einen Einfluss auf die Resultate gehabt hätte, fing ich den Versuch mit den Säuren wieder von Neuem an, ohne sie völlig zu sättigen. Ich erhielt dieselben Reactionen.

Darauf öffnete ich die Flaschen, welche die eben erwähnten verschiedenen Säuren enthielten. Alle hatten sich gänzlich entfärbt, oder fast gänzlich, aber in sehr verschiedenen Zeiten und in folgender Ordnung:

---

die Operation mit einer bestimmten Menge von salpetersaurem Salz, z. B. 500 Gr., vornehmen, wegen der in dem natürlichen salpetersauren Natron enthaltenen, sehr geringen Menge von Jod.

*) Unter dem Einflusse der Wärme und der Concentrirung der Salpetersäure durch ihre Mengung mit Schwefelsäure wird daher die Jodwasserstoffsäure in Jodsäure umgewandelt.

1) Die von 37°;
2) - - 45°;
3) - - 44°;
4) - - 40°;
5) - - 38°;
6) - - 36°.

Die erstere hat sich in einigen Tagen völlig entfärbt, die zwei folgenden in acht oder zehn Tagen, die drei letzteren hatten sich erst nach vier oder fünf Wochen völlig entfärbt *).

Diese verschiedenen Säuren, die, wie weiter oben gesagt worden ist, gesättigt und auf dieselbe Weise probirt waren, zeigten dieselben Reactionen, die sie vor dem Oeffnen gezeigt hatten, ich fand blos mehr freies Jod bei denen, welche sich völlig entfärbt hatten.

Es ist zu bemerken, dass bei den mit Jod in Berührung befindlichen Säuren die Menge der Jodsäure um so viel grösser und die der Jodwasserstoffsäure um so viel geringer war, als sich die Säure in concentrirterem Zustande befand, und umgekehrt, wenigstens schien diess mir aus den verschiedenen Färbungen, die sie zeigen, hervorzugehen.

Vierte Frage. Der Unterschied, welcher bei der Fabrication der Salpetersäure besteht, um sie mehr oder weniger concentrirt zu erhalten, scheint mir die einzige Ursache von der Anwesenheit des Jods in diesem Producte zu sein.

Wirklich wendet man, um eine concentrirtere Säure zu bereiten, Schwefelsäure von grösserer Dichtigkeit als bei einer weniger concentrirten an. Man muss daher mehr Hitze geben, um das daraus entstehende schwefelsaure Natron zu schmelzen, weil sie weniger Wasser enthält. Alsdann wird die Jodsäure reducirt, während, wenn man weniger concentrirte Säure anwendet, das in dem schwefelsauren Salze enthaltene Wasser ihm gestattet, bei einer Temperatur zu schmelzen, bei der die Reduction der Jodsäure nicht stattfindet.

---

*) Die Ursache dieser Verschiedenheiten liegt ohne Zweifel in der verschiedenen Tension der Säuren, indem die Entwickelung der Salpetersäuredämpfe die Verflüchtigung des Jods begünstigt.

Schlüsse.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich Folgendes:

1) Das Jod existirt, wie man bisher geglaubt hatte, nicht blos als Jodür und Jodwasserstoffsäure, sondern es existirt auch als mit dem Natron verbundene Jodsäure, welche jodsaures Natron bildet.

2) Die Salpetersäure kann in der Kälte durch ihren Sauerstoff auf Jod reagiren und die Bildung einer geringen Menge von Jodsäure bewirken.

3) Das Jod kann auch in der Kälte auf das Wasser der Salpetersäure reagiren und die Bildung der Jodsäure und der Jodwasserstoffsäure veranlassen.

Anmerkung. Es bliebe noch eine Frage aufzuklären übrig, die nämlich, ob die Salpetersäure sich zuerst bildet und ob sie nachher auf das Jodür reagirt hat, oder ob unter dem Einflusse der Salpeterbildung blos Oxydation stattgefunden hat. Wie dem auch sei, so berechtigt die Thatsache der Oxydation des Jods bei der Salpeterbildung zu der Annahme, dass diese chemische Reaction ein Mittel werden könnte zur Bereitung gewisser oxydirter Producte.

XLI.

Von der Einwirkung des Jods auf die Oxyde unter Vermittelung des Wassers, besonders von der, welche dasselbe auf das Bleioxyd äussert.

Von

JAMMES.

(*Journ. de pharm. et de chim. Mai 1843. p. 356.*)

Das Jod zeigt bekanntlich in seinem Verhalten zu den verschiedenen Agentien so viel Analogie mit dem Chlor und Brom, dass man allemal, wenn man eine Reihe von Chlorverbindungen erhalten hat, ganz natürlich auf die Untersuchung geleitet wird, ob das Brom oder das Jod unter denselben Umständen nicht analoge Verbindungen geben.

Einige Versuche, die ich schon vor langer Zeit angestellt habe, hatten mich auf den Gedanken gebracht, dass die Reaction des Jods auf die Oxyde grössere Analogie als man glaubte mit denjenigen hätte, welche das Chlor (unter Vermittelung des Wassers) auf dieselben äussert.

Als ich die jodige Säure zu erzeugen und abzuscheiden suchte, deren Existenz man vermuthet hatte, ohne sie jedoch ausser Zweifel gestellt zu haben, wurde ich darauf geleitet, Jod auf verschiedene Oxyde reagiren zu lassen, und ich gelangte im Laufe meiner Untersuchungen, die bald eine andere Richtung annahmen, zu der Entdeckung einiger neuen Thatsachen. Ich würde, die Untersuchung der Einwirkung des Jods auf mehrere Oxyde abgewartet haben, und ich hätte darüber noch nichts bekannt gemacht, wenn die Entdeckung einer kürzlich von Durand angekündigten blauen Verbindung von Jod und Bleioxyd mich nicht bestimmt hätte, den Theil meiner Arbeit zu veröffentlichen, in welchem die Einwirkung des Jods auf das Bleioxyd unter Vermittelung des Wassers untersucht wird. Ich hatte mehrmals, lange vor der Bekanntmachung der Abhandlung von Durand, Jod auf in Wasser vertheiltes Bleioxyd bald in der Kälte, bald in der Wärme reagiren lassen, ich hatte ein einziges Mal die blaue Verbindung, die er in seiner Abhandlung beschreibt, erhalten; aber sehr lange Zeit hindurch habe ich sie wieder zu erzeugen gesucht, ohne diesen Zweck erreichen zu können, obwohl ich mich unter Umstände versetzt hatte, die denen ähnlich waren, unter welchen ich sie anfangs erhalten hatte. Indessen kann man, wie ich weiter unten zeigen werde, vermittelst eines geringen Kunstgriffes die Verbindung, welche ich erhielt, in die, welche von Durand beobachtet wurde, umwandeln.

Bringt man in der Kälte Jod mit Wasser und Bleiglätte zusammen, so findet fast keine Reaction statt, wie Gay-Lussac angegeben hatte. Eben so ist es mit dem Massicot. Diese Oxyde haben zu viel Cohäsion, um auf das Jod reagiren zu können. In der Wärme findet gleichfalls fast keine Reaction statt. Das Jod verflüchtigt sich, ohne sich mit dem Oxyde zu verbinden.

Nimmt man reines und von den dasselbe nach seinem Niederfallen begleitenden basischen Salzen gehörig befreites Bleioxydhydrat, so erhält man in der Kälte nach einigen Augen-

blicken eine blassviolette, fast weinfarbige oder etwas röthliche Verbindung, welche Jod und Bleioxyd enthält. Man erhält aber niemals die blaue Verbindung.

Dieses weinfarbige Pulver zersetzt sich nur langsam bei der Temperatur des siedenden Wassers, so dass man, nachdem man diese Verbindung von Jod und Oxyd in der Kälte erhalten hat, den Ueberschuss von Jod durch Sieden austreiben kann. Es kommt ein Augenblick, wo sich die Wasserdämpfe rein entwickeln. Alsdann sammelt man die Verbindung, man wäscht sie mehrmals und man trocknet sie bei ausgeschlossener Luft.

Dieses Pulver verändert sich allmählig an der Luft, ohne eine merkliche Menge Jod zu verlieren. Indessen absorbirt es die Kohlensäure derselben ziemlich gierig.

Bei starkem Erhitzen entwickelt es Sauerstoff und giebt einen Rückstand von Jodblei.

Alkohol entzieht ihm kein Jod, was beweist, dass dasselbe wirklich verbunden ist.

Siedendes Wasser entfernt einige Spuren von Jodblei, aber in kaum merklicher Menge.

Die Säuren zersetzen es unter Jodentwickelung.

Die Analyse dieses Pulvers leitete mich darauf, es als eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen zu betrachten, welche Jod und Bleioxyd enthält.

Folgendes ist das Resultat einiger Analysen:

Bestimmung des Bleies.

1. Analyse.	Angewandte Substanz	0,793	Oxyd in 100 Th. = 83,94;
	erhaltenes schwefelsaures Bleioxyd	0,905	
2. —	Angewandte Substanz	1,355	Oxyd in 100 Th. = 83,60;
	erhaltenes schwefelsaures Bleioxyd	1,540	
3. —	Angewandte Substanz	0,624	Oxyd in 100 Th. = 83,92.
	erhaltenes schwefelsaures Bleioxyd	0,712	

Diese Analysen wurden angestellt, indem das Pulver in eine sorgfältig tarirte Platinschale gebracht wurde, bei Zusetzen von Schwefelsäure und vorsichtigem Erhitzen. Das Jod wurde

ausgetrieben, und das Blei blieb als schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Bestimmung des Jods.

1. Analyse.	Angewandte Substanz	2,840	Jod in
	erhaltenes Jodsilber	0,850	100 Th. = 16,12;
2. —	Angewandte Substanz	2,480	Jod in
	erhaltenes Jodsilber	0,752	100 Th. = 16,28;
3. —	Angewandte Substanz	2,317	Jod in
	erhaltenes Jodsilber	0,702	100 Th. = 16,29.

Um das Jod zu bestimmen, löste ich die Verbindung in reinem Aetzkali auf. Nach dem Sättigen der Auflösung durch Schwefelsäure war alles Blei als schwefelsaures Salz gefällt worden, und das Jod blieb in der Flüssigkeit als jodsaures Kali und Jodkalium zurück. Die Flüssigkeit wurde nach gehörigem Neutralisiren bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel geglüht, um das jodsaure Kali in Jodkalium umzuwandeln. Das letztere wurde in destillirtem Wasser aufgelöst und diente zur Erzeugung von Jodsilber.

Dieses Pulver ist in Aetzkali völlig löslich. Es scheint 6 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Jod zu enthalten. Die innere Constitution dieser Verbindung scheint mir sich nicht leicht erklären zu lassen, wofern man sie nicht wirklich als eine Verbindung von Jod und Bleioxyd betrachtet.

Die Zahlen, welche diese Analysen geben, nähern sich denen, die man haben müsste, wenn man für diese Verbindung die Formel $J_2 + 6\,PbO$ annimmt, denn man müsste nach dieser Hypothese haben:

Berechnet.		Gefunden.	
Bleioxyd	84,12	Bleioxyd	83,82
Jod	15,88	Jod	16,23
	100,00		100,05.

Zwischen dem berechneten und dem gefundenen Resultate besteht ein zu grosser Unterschied, als dass man ihn als zufällig betrachten könnte, und da dieser Unterschied bei meinen Analysen immer derselbe gewesen ist, so glaubte ich ihn auf folgende Weise erklären zu können. Reagirt Jod auf Bleioxyd beim Zusammentreffen mit Wasser, so bildet sich, unabhängig

von der vorigen Verbindung, ein wenig Jodür und wahrscheinlich auch ein wenig jodsaures Bleioxyd, welches durch Waschen ganz entfernt wird. Das Gemenge dieser beiden Verbindungen muss nothwendig bei der Analyse des Bleioxydjodürs einen Verlust von Bleioxyd geben und dagegen einen Ueberschuss von Jod. Wie dem auch sei, die constanten Resultate, welche ich erhalten habe, lassen mich die Verbindung als bestehend aus 1 Aeq. Jod, verbunden mit 6 Aeq. Bleioxyd und gemengt mit ein wenig Bleioxyd und jodsaurem Bleioxyd, betrachten.

Ich habe sie mehrmals bereitet und ihre Zusammensetzung immer identisch gefunden.

Es ist leicht, sie sich dadurch zu verschaffen, dass man reines und noch feuchtes Bleioxydhydrat mit ein wenig frisch bereiteter Jodtinctur zusammenbringt. Mit gepulvertem Jod gelingt es auch gut. Die Einwirkung erfolgt aber langsamer. Man kann übrigens das unverbundene Jod durch Waschen entfernen.

Um die blaue Verbindung von Durand zu erhalten, braucht man zu dem vorigen Gemenge nur einige Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd zuzusetzen. Die Existenz eines basischen Bleisalzes ist zu ihrer Bildung unerlässlich. Diese blaue Verbindung muss demnach eine complicirtere Zusammensetzung haben, als Durand glaubt. Denn es scheint mir gewiss, dass das basische Bleisalz in ihre Zusammensetzung eingeht. Ich habe sie noch nicht analysirt, aber ich kann hoffentlich in kurzer Zeit die Resultate der Analyse geben, mit der ich mich jetzt beschäftige.

XLII.

Reinigung der käuflichen Chlorwasserstoffsäure.

Von

LEMBERT.

(*Journal de pharm. et de chim. Mars 1843. p. 208.*)

Folgendes ist das Verfahren, dessen ich mich bediene, um die käufliche Chlorwasserstoffsäure zu reinigen. Dieses Ver-

fahren ist nicht sehr kostspielig und erfordert wenig Zeit, so dass die Fabricanten, welche es anwenden wollen, chemisch reine Chlorwasserstoffsäure in den Handel bringen könnten, von der das Kilogramm kaum einige Centimen mehr als gewöhnliche Säure zu stehen kommen würde.

Wenn die zu reinigende Säure schweflige Säure enthält, was am gewöhnlichsten der Fall ist, so setze ich ein wenig Mangansuperoxyd zu, dessen Sauerstoff die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt. Da es aber hierbei fast unmöglich ist, die Bildung von ein wenig Chlor zu vermeiden, so setze ich ein wenig Eisenchlorür oder selbst ein wenig Eisen als Drehspäne oder Feilspäne zu, welches das freie Chlor absorbirt *).

Wenn die Säure keine schweflige Säure oder nur wenig enthält, so bringe ich eine bestimmte Menge davon in eine tubulirte Retorte, füge an den Tubulus eine Röhre in Gestalt eines S und an den Schnabel einen Woulf'schen Apparat, dessen Flaschen destillirtes Wasser enthalten und mit kaltem Wasser umgeben sind **).

Ist der Apparat auf diese Weise zusammengesetzt, so giesse ich durch die Sförmige Röhre eine doppelt so grosse Menge von Schwefelsäure von 66° wie die der Chlorwasserstoffsäure beträgt. Ich bediene mich dazu eines ausgezogenen Trichters, der über der Röhre fest angepasst ist und an den ich eine Schwefelsäure enthaltende Flasche anfüge. Diese Einrichtung enthebt der Nothwendigkeit, bei der Operation zugegen zu sein.

Die Schwefelsäure bemächtigt sich des Wassers und entwickelt das Gas, welches sich sogleich in dem Wasser der Flaschen auflöst.

Es ist von Wichtigkeit, concentrirte Chlorwasserstoffsäure (von 22°) anzuwenden. Ohne diese Vorsichtsmaassregel ent-

---

*) Wenn man Eisenfeilspäne anwendet, so muss man Sorge dafür tragen, dass sie kein Kupfer enthalten, welches auf die Schwefelsäure reagiren und sie wieder in schweflige Säure umwandeln würde.

**) Ich bringe in die erste Flasche kein Wasser, weil am Ende der Operation ein wenig angesäuertes Wasser übergeht, ja selbst reines Wasser, wenn man die Operation zu weit treibt.

wickelt sich das Chlorwasserstoffsäuregas nicht sogleich, und es ist weniger leicht, das ganze Gas zu erhalten.

Wenn man alle Schwefelsäure zugesetzt hat, bringt man die Flüssigkeit allmählig zum Sieden. Hat sie diesen Punct erreicht, so enthält sie keine Chlorwasserstoffsäure mehr.

Uebrigens ist Folgendes das Resultat von zwei Operationen:

Erster Versuch.

Chlorwasserstoffsäure von 20° 2 Kilogr.
Schwefelsäure von 66° 4 —.

Die Flüssigkeit erhitzte sich merklich. Das Gas entwickelte sich nicht sogleich *). Durch blosses Zusetzen von Schwefelsäure erhielt ich:

Chlorwasserstoffsäure von 20° 1,576 Kilogr.

Nachher beim Erhitzen der Flüssigkeit:

Chlorwasserstoffsäure von 19° 0,350 —

Summa 1,920 —

Chlorwasserstoffsäure fast von demselben Grade mit beinahe $^1/_{20}$ Verlust, indem die zurückbleibende Flüssigkeit merklich Chlorwasserstoffsäure enthielt **).

---

*) Man begreift leicht, dass, wenn die Chlorwasserstoffsäure hinreichend concentrirt ist, keine Entwickelung von Wärme stattfindet. Wirklich erfolgt auch, wenn einerseits bei der Verbindung des Wassers mit Schwefelsäure Wärme frei wird, Absorption der letztern durch den Uebergang der Chlorwasserstoffsäure in die Gasform.

**) Bei diesen zwei Versuchen hatte ich es vermieden, die Flüssigkeit bis zum Sieden zu bringen, um so wenig als möglich verdichtete Dämpfe in der Flasche zu haben. Aber bei mehreren vorigen Versuchen hatte ich die Flüssigkeit sieden lassen, welche alsdann nicht mehr die geringste Spur von Chlorwasserstoffsäure zurück hielt, besonders wenn ich sie von 22° angewandt hatte. Hatte ich sie von 20° angewandt, so musste ich sie einige Zeit siedend erhalten. Uebrigens könnte man die Concentration der Chlorwasserstoffsäure durch eine grössere Menge von Schwefelsäure ersetzen.

Zweiter Versuch.

Chlorwasserstoffsäure von 22° 2 Kilogr.
Schwefelsäure von 66° 4 —

Die Flüssigkeit erhitzte sich kaum. Das Gas entwickelte sich sogleich. Durch blosses Zusetzen von Schwefelsäure erhielt ich:

Chlorwasserstoffsäure von 22°	1,700 Kilogr.
Nachher beim Erhitzen der Flüssigkeit:	
Chlorwasserstoffsäure von 21,5°	0,290 —
Summa	1,990 —

Chlorwasserstoffsäure fast von demselben Grade mit weniger als $1/_{40}$ Verlust. Die zurückbleibende Flüssigkeit zeigte 56° an und hielt eine sehr geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure zurück. Auf diese Weise erhalten, ist die Chlorwasserstoffsäure chemisch rein *), und, wie man sieht, reduciren sich bei dieser Operation die Kosten auf die Concentration der Säure von 56° auf 66°. Die Säure kann zu einem neuen Versuche dienen und selbst zu den nicht ganz genauen Operationen der Industrie und der Laboratorien **). Sie könnte auch in vielen Fällen so wie sie ist benutzt werden, d. h. von 56°. Endlich würde ein Fabricant chemischer Producte, welcher Chlorwasserstoffsäure durch dieses Mittel reinigte, nicht nöthig haben, Hitze anzuwenden, um die letzten gasförmigen Portio-

*) Wenn die Säure, welche man reinigen will, arsenikhaltig ist, so sind nur die ersten Portionen rein, und sie muss auch zu diesem Zwecke wenigstens bis zu 22° concentrirt sein, um beim Zusetzen von Schwefelsäure die Entwickelung von Wärme zu vermeiden. Dieses Resultat rührt von der ausserordentlichen Flüchtigkeit des Chlorarseniks her, welches, wie Dupasquier gezeigt hat, die Chlorwasserstoffsäure, welche mit der zu Lyon durch Verbrennen des Schwefelkieses von Chessy erhaltenen Schwefelsäure bereitet wird, arsenikhaltig macht. Man sieht wohl ein, dass diess ebenfalls stattfinden würde, wenn man eine arsenikhaltige Schwefelsäure anwendete.

**) Die Menge von Eisen und Mangan, welche man zusetzt, sind so sehr gering, dass sie sich kaum auf ein Tausendtheil von dem Gewichte der Schwefelsäure belaufen.

nen der Säure zu erhalten, weil die Chlorwasserstoffsäure enthaltende verdünnte Schwefelsäure zur Bereitung der letztern angewandt werden kann.

XLIII.

Mittel, Spuren von schwefliger Säure in der Chlorwasserstoffsäure zu erkennen.

Von

LEMBERT.

(Journ. de pharm. et de chim. Mars 1843. p. 207.)

Unter den Unreinigkeiten, welche die Chlorwasserstoffsäure zur Anwendung als Reagens oder als Mittel der Analyse ungeeignet machen, nimmt die schweflige Säure den ersten Rang ein. Es ist unnöthig, zu erwähnen, wie viel darauf ankommt, die Anwesenheit derselben zu erkennen. Das Mittel, dessen ich mich dazu bediene, zeigt die geringsten Mengen davon an. Es zeigt die Anwesenheit derselben da an, wo man durch das Zinnchlorür die Anwesenheit derselben nicht entdecken kann.

Zu diesem Zwecke sättige ich ein wenig von der zu untersuchenden Säure mit kohlensaurem Kali *), setze ein wenig von einer verdünnten Stärkemehllösung, so wie einen oder zwei Tropfen von jodsaurem Kali oder jodsaurem Natron, nachher concentrirte Schwefelsäure hinzu, welche die schweflige Säure und Jodsäure, die auf einander reagiren, in Freiheit setzt. Das Jod wird frei und die Flüssigkeit blau.

Man darf die Schwefelsäure nur in sehr geringen Portionen zusetzen. Man setzt nur dann von Neuem einen Tropfen zu, nachdem man sich überzeugt hat, dass der vorige die Flüssigkeit nicht gefärbt hat.

*) Man muss nicht mit käuflichem kohlensaurem Natron sättigen, denn wenn man reine Chlorwasserstoffsäure damit sättigt, so wird die wie erwähnt behandelte Flüssigkeit beim Zusetzen von Schwefelsäure blau.

XLIV.

Bemerkungen über die Anwendung des Kaliumeisencyanürs als Reagens.

Von

A. LEVOL.

(Journ. de pharm. et de chim. Mars 1843. p. 211.)

Das Kaliumeisencyanür, welches so häufig als Reagens angewandt wird, weil es mit einem hohen Grade von Empfindlichkeit den Vortheil verbindet, mit den meisten Metallsalzen Niederschläge von verschiedenen Farben zu bilden, hat jedoch einen wirklichen Uebelstand, den man ihm oft mit Recht vorgeworfen hat und dessen Ursache in einem Mangel an Stabilität bei Anwesenheit von Flüssigkeiten mit saurer Reaction liegt. Bekanntlich bildet sich alsdann, indem es sich unter diesem Einflusse schnell zersetzt, ein Niederschlag von Berlinerblau, der die Existenz von Eisen in Flüssigkeiten vermuthen lässt, die keine Spur davon enthalten, oder wenigstens die Farbe des Niederschlages maskirt, die man zu finden hofft. Um diesem Uebelstande zu entgehen, ist es im Allgemeinen schwierig, zu einer Neutralisation der zu untersuchenden Flüssigkeit seine Zuflucht zu nehmen, weil die saure Reaction den meisten Metallsalzen eigenthümlich ist und nicht verhindert werden kann, ohne ihre Zersetzung zu bewirken. Auch begnügt man sich in solchen Fällen gewöhnlich damit, dass man genug Wasser zusetzt, so dass die Veränderung des Doppelcyanürs, wenigstens augenblicklich, nicht mehr stattfinden kann, und man kann in der That nichts Besseres thun, wenn es darauf ankommt, durch dieses Reagens die Anwesenheit gewisser Metalle zu ermitteln. Bei denen aber, deren Salze mit dem Ammoniak in Wasser lösliche Doppelverbindungen eingehen können, wie z. B. Kupfer, Nickel, Kobalt u. s. w., ist es bei weitem vorzuziehen, die mehr oder weniger sauren Auflösungen, worin man diese Metalle vermuthet, durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür, der Ammoniak zugesetzt ist, zu behandeln, nachher das Alkali durch eine nicht sehr kräftige Säure zu sättigen. In diesem Falle geht Folgendes vor. Da die Eisencyanüre der Metalle,

von denen ich spreche, in Ammoniak löslich sind, so bemerkt man gewöhnlich nach dem Zusetzen des vermischten Reagens keine Wirkung; aber gegen das Ende der Neutralisation erscheint der Niederschlag, zeigt sich alsdann, was von Wichtigkeit ist hier zu bemerken, in einer flockigen Gestalt, so dass die so sehr geringen Mengen, die jedem Auge ohne diesen Kunstgriff entgangen wären, auf diese Weise sehr merklich werden.

Um eine Vorstellung davon zu geben, will ich vergleichende Resultate anführen, die ich mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten habe.

Die Chemiker, welche die Empfindlichkeit der Reagentien durch Zahlen bezeichnet haben, sind in Betreff derer, die sie demselben Körper beilegen, sehr von einander abgewichen. So gab Berzelius z. B. bei dem Kupfer, insbesondere mit Rücksicht auf das Kaliumeisencyanür, $^1/_{60000}$, Lassaigne $^1/_{200000}$ und Harting ungefähr $^1/_{80000}$ *) als Grenze an. Offenbar lassen sich dem Anscheine nach so beträchtliche Abweichungen, die sich aber in Wirklichkeit um ausserordentlich kleine Bruchtheile drehen, ganz natürlich erklären. Denn man sieht wohl, dass, wenn man selbst eine völlige Identität der Umstände annimmt, diese Grenzen und die Empfindlichkeit des Auges des Beobachters immer in Beziehung zu einander stehen. Einzig und allein daher, um den Vortheil besser hervortreten zu lassen, den das in dieser Abhandlung vorgeschlagene Mittel darbietet, glaubte ich vergleichende Versuche anstellen zu müssen, die einen auf gewöhnliche Art, blos mit Kaliumeisencyanür, die anderen mit demselben Reagens in Verbindung mit Ammoniak. Es ging aus diesen mit der möglichst grössten Genauigkeit angestellten Versuchen hervor, dass, um eine augenblickliche Wirkung mit dem blossen Kaliumeisencyanür zu erhalten, die zu untersuchende Flüssigkeit wenigstens $^1/_{130000}$ Kupfer enthalten muss. Nimmt man aber die Operation, wie ich es vorschlage, mit einem Zusatze von Ammoniak vor, so gab sich $^1/_{300000}$ *sogleich* und $^1/_{500000}$ nach 18 Stunden zu erkennen, denn nach

---

*) Ich sage ungefähr, weil ich nur verschiedene Auszüge aus der Abhandlung des letztern Chemikers vor Augen habe und die diese Grenze bezeichnenden Zahlen darin nicht übereinstimmen.

dieser Zeit hatte sich auf dem Boden des Glases ein an seiner carmoisinbraunen Farbe vollkommen erkennbarer Niederschlag abgesetzt.

Um das vermischte Reagens in dem Zustande zu erhalten, der mir zu diesem Gebrauche am angemessensten schien, setze ich 1 Vol. gewöhnliches Aetzammoniak auf 3 Vol. einer in der Kälte halb gesättigten wässerigen Auflösung von Kaliumeisencyanür, d. h. die beinahe 11 p. C. von diesem Salze enthält, zu.

Es ist angemessen, so viel von diesem Gemische zuzusetzen, dass der Ueberschuss von Ammoniak sich durch den Geruch zu erkennen giebt, nachher durch tropfenweise zugesetzte Essigsäure gehörig zu sättigen oder selbst zu übersättigen, indem man die Flüssigkeit mit einem Glasstäbchen umrührt. Diese Probe geht sehr schnell vor sich, besonders in dem Falle, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit das Metall, welches man darin sucht, wirklich enthält, weil ihr Eisencyanür niederfällt, sobald der Zeitpunct der Sättigung des Alkali's sich nähert.

XLV.

Ueber den Nectar der Blumen.

Von

HENRI BRACONNOT.

(Journal de Chimie médicale etc. T. IX. Nr. 1.)

Bekanntlich hat man den Namen des Nectars jener süssen Flüssigkeit gegeben, welche in den Blüthenkronen vieler Pflanzen ausgeschieden wird und aus welcher die Bienen ihren Honig bereiten. Die Naturforscher glauben, dass dieser letztere sich nicht merklich von der süssen Substanz des Nectars unterscheide, denn dieser wird auch, z. B. von Decandolle, als bestehend aus einer wasserhaltigen Zuckerart betrachtet, ähnlich derjenigen des Honigs. Indessen scheint es nicht, dass bis jetzt Versuche angestellt worden sind, um diese Ansicht zu rechtfertigen, denn es existirt keine Analyse des Nectars. Man findet nur in Bd. LXIII. S. 102 der *Ann. de Chimie* eine Notiz, welche mittheilt, dass Fourcroy, Vauquelin und Bosc

auf dem Receptaculum der Blüthen von *Rhododendron ponticum* Körner von Manna oder von festem Zucker bemerkt haben, aber diese zuckerartige Substanz scheint weiter keiner Untersuchung oder Analyse unterworfen worden zu sein.

Aus diesen Gründen habe ich mich veranlasst gefunden, den Nectar zu untersuchen.

Ich habe mir die Flüssigkeit aus einer ziemlich grossen Menge verschiedener Blumen verschafft; aber da dieselbe in den einblätterigen Blumenkronen weniger über einen grossen Raum vertheilt ist, so habe ich diesen besonders oft den Vorzug gegeben.

Man braucht in der That nur ihre Röhre leicht zwischen den Fingern über Uhrgläsern oder Glasplatten auszupressen, um den Nectar sich ansammeln zu lassen.

So wie ich diese Flüssigkeit erhalten habe, ist dieselbe süss, klar, farblos, in der Mehrzahl ihrer Eigenschaften sich fast allenthalben gleich bleibend. Sie zeigt keine Reaction gegen Lakmuspapier und wird nicht merklich afficirt durch Reagentien wie Kalkwasser, Barytwasser, oxalsaures Ammoniak, salpetersaures Silberoxyd, basisch-essigsaures Bleioxyd; sie scheint sich wie eine Zuckerauflösung zu verhalten, indem sie nach der Verdampfung und Verbrennung nur Spuren einer leicht alkalischen Asche hinterlässt; aber dieser Zucker ist nicht, wie man glaubte, einerlei mit dem des Honigs, denn alle Nectararten, welche ich bis jetzt untersucht habe, haben mir nach Verlauf von mehreren Tagen in trockner Luft deutlich begrenzte Krystalle von ausgezeichneter Durchsichtigkeit geliefert, welche die Form von kurzen vier- oder sechsseitigen Prismen mit scharfen Kanten zeigen. Diese Krystalle haben ausserdem noch alle anderen Charaktere des reinsten *Rohrzuckers*. Dieser bildet in der That einen bedeutenden Theil der süssen Substanz des Nectars, in welchem ich ausserdem eine andere unkrystallisirbare Zuckerart erkannt habe, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und die durch absoluten Alkohol bis zu einem gewissen Grade vom krystallisirbaren Zucker getrennt werden kann. Folgende sind die Blumen aus verschiedenen Familien des Pflanzenreiches, in deren Nectar diese beiden Zuckerarten deutlich von mir erkannt worden sind:

Phlomis tuberosa.	*Oenothera suaveolens.*
Lavendula multifida.	*Gesneria coperi.*

Betonica grandiflora.
Lamium garganicum.
Linaria orchidiflora.
Usteria scandens.
Mimulus cardinalis.
Ruellia elegans.
Nicotiana glauca.
Polemonium coeruleum.
Bonplandia geminiflora.
Pelargonium inquinans.
Pelargonium zonale.
Lonicera caprifolium.
Houstonia coccinea.
Viola tricolor.
Lycium afrum.
Plumbago zeilanica.
Crucianella stylosa.
Delphinium Ajacis.
Verbena teucrioïdes.
Verbena chamaedrioïdes.
Passiflora filamentosa.
Trifolium alpestre.
Fuchsia coccinea.
Lilium croceum.
Zephiranthes grandiflora.
Fumaria lutea.
Dianthus plumarius.
Saponaria officinalis.
Citrus aurantium.
Campanula medium.
Cactus Ackermanni.
Cactus speciosus.

Der Nectar dieser verschiedenen Blumenarten scheint mir im Allgemeinen wenig Verschiedenheit darzubieten in den quantitativen Verhältnissen des unkrystallisirbaren Zuckers zum Rohrzucker; jedoch scheint die Quantität dieses letztern in einigen Blumen sich sehr bedeutend anhäufen zu können. So giebt derjenige der Cactusarten bei der Krystallisation nur reinen Zucker, fast ohne allen unkrystallisirbaren Zucker. Eine einzige Blume von *Cactus Ackermanni* hat mir fast ein Decigramm geliefert. Sobald diese Blume zu der letzten Stufe ihrer Entwickelung gekommen ist und zu verwelken anfängt, habe ich den Nectar im Grunde ihrer Krone in grossen Tropfen heftig aufbrausen sehen, und diese Tropfen, wenn sie auf die Erde fielen, erstarrten zu einem krystallisirten, sehr weissen und pulverförmigen Zucker.

Im Allgemeinen schien mir, dass die Zusammensetzung des Nectars der Blumen ungefähr folgendermaassen dargestellt werden könne:

Rohrzucker	13
unkrystallisirbarer Zucker	10
Wasser	77
	100.

Uebrigens habe ich in dieser zuckerhaltigen Flüssigkeit weder Gummi, noch Mannit, noch Traubenzucker erkennen können.

Die Botaniker nehmen an, dass der Nectar durch die drüsenartigen Körper erzeugt werde, welche in der Nähe des Ovariums sitzen. Es ist diess in mehreren Fällen wahr; aber man muss auch eingestehen, dass man weit davon entfernt ist, die Structur und die Bestimmung aller dieser dem Anscheine nach drüsenartiger Körper zu begreifen, deren anomale Form oft so bizarr ist*).

Es giebt Blumenkronen von ziemlich beträchtlicher Grösse, welche nicht im Stande zu sein scheinen, Nectar zu produciren; es giebt andere, in denen auch die sorgfältigste Untersuchung nicht das Vorhandensein eines besondern Drüsenapparates nachweisen kann und die dennoch eine ziemlich beträchtliche Excretion jener zuckerhaltigen Substanz erkennen lassen; es scheint mir deshalb ziemlich wahrscheinlich, dass der Nectar oft in den Zwischenräumen des Zellgewebes entsteht, welche der Berührung mit der Luft beraubt und mit süssen Säften angefüllt sind, die sich nach aussen ergiessen in dem Augenblicke, wenn die Krone einen Theil ihrer Frische zu verlieren anfängt. Es giebt nämlich noch andere, fast analoge Fälle, in welchen das vegetabilische Zellgewebe Zucker erzeugt.

Da nun, gegen die bisher gehegte Meinung, die zuckerhaltige Substanz des Blumennectars nicht gleichbedeutend ist mit dem Honig, und da der feste Zucker, welchen er liefert, alle Eigenschaften des Rohrzuckers hat, so ist es offenbar, dass derselbe, indem er im Leibe der Bienen eine Zeitlang verweilt, eine Veränderung erleidet, hervorgebracht vielleicht durch die Gegenwart einer freien Säure, oder durch eine ganz andere Ursache, welche ihn in den Zucker des Honigs umwandelt, wie diess ausserdem auch noch die Versuche von Huber beweisen; dieser geistreiche Naturforscher nämlich fütterte Bienen einzig und allein mit Rohrzucker, auf Kosten dessen diese arbeitsamen Insecten fortfuhren, Honig und Wachs zu bereiten.

---

*) Ich habe Gelegenheit gehabt, Drüsen zu beobachten, welche sehr weit von der Blume entfernt belegen sind und die eine zuckerhaltige, dem Nectar ähnliche Flüssigkeit ausschwitzen; von solcher Art sind diejenigen, welche man häufig auf dem Blattstiele mehrerer Arten der Passionsblume sieht.

XLVI.

Ueber das krystallisirte und über das flüssige Cedernöl.

Von

PHILIPP WALTER.

(*Annales de chim. et de phys. T. VIII. Juillet 1843.*)

Die Untersuchungen, welche ich über diese Körper publicirt habe, bieten hinsichtlich der Analysen einige Unsicherheiten dar. Die gefundenen Resultate stimmen nicht vollkommen mit den aus den Formeln, welche ich diesen Körpern beigelegt habe, berechneten Zahlen überein. Das neue Atomgewicht macht diesen Mangel an Uebereinstimmung noch auffallender, und die Ansicht von Berzelius, dass das Cedren dieselbe Zusammensetzung haben könnte wie das Terpentinöl, da die Ceder eine Art von Wachholder ist und das Wachholderöl dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl hat, ist durch die neuen Analysen veranlasst worden.

Man muss die Ursache dieses Mangels an Uebereinstimmung in der Unreinheit der analysirten Substanzen suchen; auch habe ich jetzt meine Aufmerksamkeit auf diesen Punct hingewandt und mir alle mögliche Mühe gegeben, dieselben hinlänglich zu reinigen. Das krystallisirte Cedernöl lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren in Alkohol reinigen; es muss glänzend weiss sein, ohne den geringsten Zug in's Grünliche; man schmilzt es darauf und unterwirft es der Analyse.

0,317 Gr., mit Kupferoxyd verbrannt, wobei die Verbrennung zuletzt durch einen Strom von Sauerstoffgas unterstützt wurde, haben 0,939 Gr. Kohlensäure und 0,337 Gr. Wasser geliefert.

Diess Resultat, in 100 Th. ausgedrückt, giebt:

Kohlenstoff 80,77
Wasserstoff 11,80.

Ich vermuthete, dass einige Spuren von Kohlenstoff der Verbrennung möchten entgangen sein; ich habe schon organische Körper analysirt, welche, wenn sie mit Kupferoxyd verbrannt und die Verbrennung durch einen Strom von Sauerstoffgas unterstützt wurde, einen Verlust an Kohlenstoff erlitten, wie z. B.

die feste Substanz, welche man bei der Destillation des Bernsteins erhält und welche wir, Pelletier und ich, *Succistérène* genannt haben. Wenn man den Kohlenstoff in solchen organischen Körpern, wie die angeführten, genau bestimmen will, so muss man sie mit chlorsaurem Kali vermengen, nachdem man sie mit Kupferoxyd zusammengerieben hat, und die Verbrennung dann zuletzt durch Entwickelung eines Stromes von Sauerstoffgas beendigen.

0,203 Gr. der Substanz, auf die angegebene Art behandelt und verbrannt, lieferten 0,603 Gr. Kohlensäure und 0,216 Gr. Wasser.

Diess giebt also in 100 Th.:

Kohlenstoff	81,00
Wasserstoff	11,80.

Diese Analyse entspricht genau der Formel $C_{32}H_{56}O_2$; denn man hat:

C_{32} =	2400	81,3	81,0
H_{56} =	350	11,8	11,8
O_2 =	200	—	—
	2950	93,1	92,8.

Wenn man die Dichtigkeit des Dampfes nach dieser Formel berechnet, so hat man:

$$C_{32} = 26,98$$
$$H_{56} = 3,85$$
$$O_2 = 2,20$$
$$\frac{33,03}{4} = 8,27.$$

Diese Dichtigkeit stimmt mit der durch einen Versuch gefundenen, nämlich = 8,4, überein.

Wenn man das Cedren dadurch zu reinigen sucht, dass man es mehrmals über Phosphorsäure destillirt, so gelingt es auf diese Art nicht, es vollkommen rein darzustellen. Ich glaubte, dass man es durch Destilliren über Phosphorsäure rein erhielte, wenn die Phosphorsäure nicht mehr sich färbte. Auf diese Art habe ich das Menthen farblos, rein und mit einem constanten Kochpuncte dargestellt; aber mit dem Cedren ist nicht dasselbe der Fall. Um die Reinheit dieser letztern Substanz vollkommen zu machen, muss man das Kalium zur Hülfe ne-

m; man destillirt es nämlich mehrere Male über dieses Metall, das letztere sich nicht mehr mit einer rothen Haut bedeckt d das Cedren farblos übergeht. Das Cedren, welches ich andermal analysirte, war leicht gelblich gefärbt und kochte i 248° C.; aber wenn man einige Zeit das Kochen fortsetzte, ırde das Cedren gelb, veränderte sich und der Kochpunct eg. Der Analyse unterworfen, gab es mir folgende Resultate:

0,26 Gr., mit Kupferoxyd verbrannt, während die Verbrenng durch einen Strom von Sauerstoffgas unterstützt wurde, ferten:

0,839 Gr. Kohlensäure und 0,28 Gr. Wasser.

Dieses giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	87,99
Wasserstoff	11,95
	99,94.

Dieses Resultat stimmt vollkommen überein mit der Formel $_{2}H_{52}$, denn diese giebt:

C_{32} =	2400	88,08
H_{52} =	325	11,92
	2725	100,00.

Die Dichtigkeit des Dampfes, nach dieser Formel berecht, ist:

$$C_{32} = 26,98$$
$$H_{52} = 3,57$$
$$\frac{30,55}{4} = 7,64.$$

Die durch den Versuch gefundene Dichtigkeit ist 7,9. e kleine Differenz, welche zwischen der berechneten und der funndenen Dichtigkeit besteht, erklärt sich leicht aus der theileisen Veränderung und Zersetzung, welche das Cedren durch n anhaltendes Kochen erleidet.

Ich habe auch das natürliche Cedren mit Kalium in Behrung gebracht und es mehrere Male über Kalium destillirt, bis s letztere sich nicht mehr mit einer Haut bedeckte, sondern inen Glanz behielt. Durch die Destillation über Kalium erlt man das natürliche Cedren farblos und mit denselben Cha-

rakteren und demselben Kochpuncte wie das künstliche Cedren. Der Analyse unterworfen, lieferte es folgendes Resultat:

0,314 Gr. der Substanz gaben 1,011 Gr. Kohlensäure und 0,331 Gr. Wasser; dieses macht in 100 Th.:

Kohlenstoff	87,80
Wasserstoff	12,01
	99,81.

Die Zusammensetzung des natürlichen Cedrens ist also ganz dieselbe wie die des künstlichen Cedrens.

XLVII.

Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf den Alkohol und über den Salpeteräther.

Von

E. MILLON.

(*Ann. de chim. et de phys. Juin 1843. p. 233.*)

Die zur Verbindung der Salpetersäure mit Aether bisher angestellten Versuche sind fruchtlos gewesen. Diess war in der so ausgedehnten Reihe der zusammengesetzten Aetherarten eine ganz eigenthümliche Lücke, und die Abwesenheit dieser Verbindung war seit der Entdeckung des salpetersauren Methylens noch merkwürdiger geworden.

Der Einfluss, welchen die mit Salpetersäure gemengte salpetrige Säure auf die Art der Oxydation der Metalle äussert, liess mich vermuthen, dass die Bildung der salpetrigen Säure auch die Oxydation der organischen Substanzen durch Salpetersäure modificiren könnte. Wirklich gelang es mir, die Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol vollständig dadurch zu verändern, dass ich die Bildung der salpetrigen Säure hinderte. Man braucht nur zu dem Gemenge von Säure und Alkohol etwas salpetersauren Harnstoff zuzusetzen, worauf bei freiem Feuer eine ruhige und regelmässige Destillation statt der geräuschvollen Entwickelung erfolgt, welche bisher die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol charakterisirt hatte, und die zahlreichen Producte, unter denen der salpetrige Aether

vorherrschte, werden durch ein einziges neues Product, Salpeteräther, ersetzt, welcher in Begleitung von Wasser und Alkohol in den Recipienten übergeht.

Die Salpetersäure muss zuvor sorgfältig gereinigt werden. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure würde den salpetersauren Harnstoff ganz unwirksam machen, und die gewöhnliche Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol würde wieder erfolgen.

Die Mengen, in denen man Säure und Alkohol anwendet, sind nicht gleichgültig. Die Operation gelang immer sehr gut, wenn 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, die eine Dichtigkeit von 1,401 besass, und 2 Vol. Alkohol von 35° genommen wurden, d. h. beinahe eine gleiche Gewichtsmenge von Säure und Alkohol.

Nähme man gleiche Volumina von Salpetersäure und Alkohol, so würde der salpetersaure Harnstoff noch unwirksam sein.

Ausserdem ist es vortheilhaft, die Operation nicht mit einer zu grossen Masse vorzunehmen, und das Gemenge darf 150 bis 120 Gr. nicht übersteigen. 1 oder 2 Gr. salpetersaurer Harnstoff reichen alsdann zur Leitung der Operation hin.

Man muss eine gelinde Wärme anwenden. Das erste Destillationsproduct enthält nur verdünnten Alkohol. Bald aber kündigt sich der Salpeteräther durch einen eigenthümlichen Geruch an, und beim Zusetzen von Wasser zu dem überdestillirten Producte scheidet sich eine Flüssigkeit von grösserer Schwere als Wasser davon ab, welche Salpeteräther ist. Später ist der Salpeteräther in so reichlicher Menge vorhanden, dass er in dem Recipienten selbst eine dichtere Schicht bildet.

Wenn man die Destillation so lange fortsetzt, bis man das Gemenge von Alkohol und Säure aus der Retorte, worin es sich befindet, ausgetrieben hat, so erhält man auf einmal gegen das Ende der Operation die ungestümen Reactionen des Alkohols. Wenn man aber damit aufhört, wenn nicht mehr als ungefähr der achte Theil des Gemenges übrig ist, so ist der salpetersaure Harnstoff beinahe unverändert, und er setzt sich bald in dem sauern Rückstande ab. Dieser Rückstand kann zu einer zweiten, einer dritten und selbst zu einer vierten Destillation dienen.

Wenn der auf diese Weise angewandte Harnstoff gelb und stark gefärbt war, so hat er, wenn man ihn wiederfindet, eine ganz weisse Farbe. Man kann daher die Reinigung des salpetersauren Harnstoffes und die Bereitung des Salpeteräthers sehr wohl verbinden. Man nimmt zu diesem Zwecke rohen salpetersauren Harnstoff, so wie man ihn durch Fällen von concentrirtem Harn mit Salpetersäure erhält. Der Niederschlag wird in Leinwand ausgepresst, nachher in das Gemenge von Salpetersäure und Alkohol gebracht. Man destillirt so lange, bis der salpetersaure Harnstoff krystallinische Blättchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet hat. Indessen ist die Entfärbung nur in sofern genügend, als das Gewicht des salpetersauren Harnstoffes nicht 50 oder 60 Gr. übersteigt.

Die Reinigung des Aethers ist der des Ameisenäthers und einer grossen Anzahl von zusammengesetzten Aetherarten analog. Man wäscht den Aether mit einer alkalischen Lösung, nachher mit destillirtem Wasser. Man lässt ihn hierauf einen oder zwei Tage mit Stücken von Chlorcalcium zusammen und destillirt ihn.

Der der Analyse unterworfene Aether war ausserdem in Alkohol aufgelöst und hernach mit Wasser gefällt worden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnung.
Kohlenstoff	26,59	26,50	—	26,32
Wasserstoff	5,89	5,72	5,83	5,48
Stickstoff	15,07	15,26	—	15,54
Sauerstoff	—	—	—	52,65.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd erfolgte sehr leicht, ohne alle Erschütterung.

Die Bestimmung des Stickstoffes erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, bei denen die Abhandlung von Dumas und Péligot über den Holzgeist ein vortrefflicher Führer ist.

Daher lässt sich die Formel des Salpeteräthers ausdrükken durch:

$$N_2 O_5, C_4 H_{10} O.$$

Eine wässerige Auflösung von concentrirtem Aetzkali ist ohne Reaction auf den Salpeteräther; aber eine weingeistige Lösung zersetzt ihn selbst in der Kälte, und man erhält eine

reichliche Menge von salpetersaurem Kali, ohne die geringste Beimengung von salpetrigsaurem Kali.

Sein lieblicher und angenehmer Geruch erinnert keineswegs an den des salpetrigen Aethers.

Sein zuckersüsser Geschmack hinterlässt einen geringen bittern Geschmack.

Seine Dichtigkeit, welche grösser als die des Wassers ist, beträgt bei + 17° 1,112. Er kommt bei + 85° in's Sieden.

Er entzündet sich und verbrennt mit einer sehr deutlichen weissen Flamme.

Er zersetzt sich bei einer Temperatur etwas über seinem Siedepuncte.

Ich konnte mehrmals ohne Explosion mit seinem Dampfe angefüllte Ballons von 200 bis 800 Gr. Rauminhalt anzünden. Als ich aber seine Dichtigkeit in dem Apparate von Dumas bestimmte, so wurde der ganze Apparat in dem Augenblicke mit Heftigkeit zerschmettert, wo das ausgezogene Glas unter der Flamme des Löthrohres schmolz.

Concentrirte Salpetersäure zerstört den Salpeteräther, und einige Versuche, welche ich anstellte, um die Salpeterweinsäure und die salpeterweinsauren Salze zu erhalten, gaben kein befriedigendes Resultat.

Chlorwasserstoffsäure zerstört auch den Salpeteräther, wobei sich Königswasser bildet.

Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser löst den vierten Theil von dem Gewichte des Salpeteräthers auf, im Anfange, ohne dass sich irgend eine Erscheinung zeigt, wenn man den Aether allmählig zusetzt. Aber nach einigen Augenblicken verbreitet das Gemenge Dämpfe von Salpetersäure, und etwas später erfolgt ein starkes Erhitzen der Flüssigkeit unter Entwickelung von salpetrigsaurem Gase. Die Schwefelsäure wird schwarz, und der ganze Aether ist zerstört.

Jod löst sich in dem Aether auf und ertheilt ihm eine schöne violette Färbung.

Chlor greift ihn schnell an. Ich konnte aber in Folge dieser Reaction kein bestimmtes Product abscheiden, sei es, dass das Chlor eine völlige Verschiebung der Molecüle herbeiführt,

oder dass die sich bildende Chlorwasserstoffsäure ebenfalls reagirt und die Phänomene complicirter macht.

Er ist in Wasser ganz unlöslich. 1000 Th. Wasser vermindern 1 Th. Salpeteräther nicht merklich. Er löst sich dagegen in Alkohol in jedem Verhältnisse auf, woraus er durch eine geringe Menge von Wasser leicht gefällt wird.

Die Dazwischenkunft des salpetersauren Harnstoffes bei der Bildung des Salpeteräthers lässt sich aus der Reaction des Harnstoffes auf die salpetrige Säure erklären. Diese beiden Körper zerstören einander, wobei sie gleiche Volumina von Stickstoff und Kohlensäure erzeugen, so dass die Anwesenheit des Harnstoffes die Bildung der salpetrigen Säure verhindert.

Die ursprüngliche Tendenz der Salpetersäure bei ihrer Reaction auf Alkohol ist die aller flüchtigen Säuren, nämlich die Bildung eines zusammengesetzten Aethers. Wenn aber der Salpeteräther zerstört worden ist, oder seine in den engen Schranken, worin sie vor sich geht, nicht gut zusammengehaltene Bildung von der Erzeugung der geringsten Menge von salpetriger Säure begleitet wird, so beginnt letztere sogleich eine neue Reaction, und mag auch eine noch so geringe Erhöhung der Temperatur stattfinden, so begreift man leicht die vielfachen Reactionen, die sich mitten in den beiden Flüssigkeiten, dergleichen Alkohol und Salpetersäure sind, einander durchkreuzen können.

Daher erfolgen den Augenblick, wo sich die salpetrige Säure mit der Salpetersäure mengt, zwischen den Elementen des Alkohols Umwandlungen, welche man blos der Salpetersäure zuzuschreiben pflegt. Man kann selbst sagen, dass letztere nicht mehr die einzige, ja selbst nicht einmal die directe Ursache dieser stürmischen Reaction ist, und gewissermaassen reagirt sie nur in sofern, als sie die Quelle der salpetrigen Säure ist. Kurz, es ist mit dem Alkohol eben so wie mit den Metallen hinsichtlich der Salpetersäure und des Königswassers. Es finden dabei gemischte Reactionen statt, deren Grenzen und Phasen alle zu unterscheiden vortheilhaft ist. Obwohl diese Analyse des Phänomens in's Kleinliche zu gehen und weit hergeholt zu sein scheint, so ist sie dessenungeachtet unerlässlich, um eine bestimmte Vorstellung von dem, was zu jedem Reagens, d. h. zu jeder chemischen Kraft, insbesondere gehört, aufzufassen.

XLVIII.

Neue Methode zur Bereitung des Salpeteräthers.

Von

PEDRONI.

(Compt. rend. T. XVII. Nr. 15. Oct. 1843.)

Der Zufall hat mich auf eine neue Methode zur Darstellung des Salpeteräthers (des salpetrigsauren Aethyloxyds) gebracht. Als ich einen alkoholischen Rückstand von der Bereitung des Aethers kochend in eine Flasche goss, in welcher sich krystallisirtes salpetersaures Ammoniak befand, zeigte sich sogleich eine Einwirkung und ich erkannte den Geruch des Salpeteräthers. Ich habe den Versuch mehrere Male wiederholt und er ist mir immer gelungen. Folgende Verhältnisse wende ich dabei an:

11 Gr. krystallisirtes salpetersaures Ammoniak,
8 - Schwefelsäure,
9 - Alkohol.

Man macht das Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure und giesst dasselbe über das Salz; man destillirt über offenem Feuer wie bei der Destillation des Wassers; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak. Die Salpetersäure im Augenblicke ihrer Freiwerdung verbindet sich mit dem Alkohol, um salpetrigsaures Aethyloxyd, Aldehyd und Wasser zu bilden. Folgendes ist die Formel für diese Reaction:

$$(N_2H_6 + N_2O_5 + H_2O) + SO_3 + 2C_4H_{12}O_2 = (SO_3 + N_2H_6 + H_4O_2) + (C_4H_6O + H_2O) + (C_4H_{10}O + N_2O_3).$$

Bei der Bereitung des Salpeteräthers mittelst Alkohol und der Salpetersäure kann man nur mit einer kleinen Quantität des Gemenges operiren, wegen der fast augenblicklichen Bildung des Aethers; hier dagegen geht die Operation regelmässig und ohne irgend eine Gefahr vor sich.

XLIX.

Ueber das Thujaöl)*.

Von

Dr. E. SCHWEIZER.

Das Thujaöl kommt in dem gemeinen Lebensbaum, *Thuja occidentalis*, vor. Es ist ein Gemenge von wenigstens 2 verschiedenen sauerstoffhaltigen Oelen, ein Kohlenwasserstoff existirt nicht in demselben.

Frisch bereitet, ist das Thujaöl vollkommen farblos, nimmt aber bald eine gelbliche Farbe an. Es ertheilt der Thuja den eigenthümlichen Geruch und besitzt einen scharfen Geschmack. Es ist leichter als Wasser, in demselben nur wenig löslich, hingegen sehr leicht löslich in Weingeist und Aether.

Das durch Chlorcalcium entwässerte Oel von 2 verschiedenen Bereitungen zeigte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

1) C 77,99 H 10,73 O 11,28 } C = 75.
2) C 77,25 H 11,11 O 11,64 }

Bei der Destillation des Thujaöles beginnt das Sieden bei 190°, zwischen 193° und 197° geht am meisten über, das Thermometer steigt innerhalb dieser Temperaturgrade nur langsam, das Destillat ist farblos; von 197° an steigt der Siedepunct schneller bis zu 206°, das Uebergehende besitzt nun eine gelbliche Farbe; zuletzt bleibt ein kleiner rothgefärbter Rückstand.

Die bei verschiedenen Temperaturen eingesammelten Portionen zeigten folgende Zusammensetzung:

1) (bis 193°) C 71,00 H 10,61 O 18,39
2) (v. 193° — 197°) C 70,55 H 10,76 O 18,69
3) (v. 197° — 206°) C 76,13 H 10,67 O 13,20.

Kalihydrat färbt das Thujaöl augenblicklich schwarzbraun. Bei der Destillation des Gemenges geht ein Theil des Oeles unverändert über, ein anderer verändert sich durch das Kali in eine harzige Masse. Wenn das Uebergegangene auch mehrmals von Neuem über frisches Kalihydrat destillirt wird, so

*) Löwig's Repert. III. S. 248.

hat das Destillat dennoch immer die Eigenschaften des Thujaöles; seine Menge vermindert sich aber fortwährend.

Thujaöl, das auf diese Weise 5 mal über Kalihydrat destillirt wurde, zeigte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

C 78,87 H 10,98 O 10,15.

Wird der schwarzbraune Rückstand der Retorte mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein harziger Klumpen aus, der in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, sich hingegen in reinem Wasser leicht löst. Er ist eine Verbindung von Kali mit einem sauren Harze, welches, in reinem Zustande dargestellt, leicht schmilzt, eine rothbraune Farbe besitzt, in Weingeist löslich ist und aus zwei Theilen besteht, von welchen der eine durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ohne Zusatz von Ammoniak, der andere nur bei Zusatz von letzterem fällbar ist.

Die von der Harzverbindung getrennte alkalische Lösung wird beim Sättigen des Alkali's mit einer Säure milchig und es scheidet sich eine kleine Menge eines Oeles aus, welches sich durch seine Eigenschaften als Carvacrol zu erkennen giebt.

Jod wird von Thujaöl in ziemlich bedeutender Menge aufgelöst. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe findet eine sehr lebhafte Reaction statt, die Flüssigkeit siedet bei Entfernung des Feuers fort, es entwickelt sich nur wenig Jodwasserstoffsäure und es destillirt ein Oel über, dessen Geruch schon anders ist als der des angewandten Oeles. Hört die Reaction auf und erhitzt man nun weiter, so geht ein dickes dunkel gefärbtes Oel über, zuletzt erscheinen Joddämpfe und es bleibt eine schwarze Masse zurück.

Wird das leicht flüchtige Product der Destillation wiederholt über Jod und dann zur Reinigung über gebrannten Kalk und zuletzt über Kalium destillirt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, das *Tujon*.

Dasselbe ist farblos und besitzt einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch und scharfen Geschmack. Es ist leichter als Wasser und siedet zwischen 165 — 175°. Die Zusammensetzung des Tujons konnte aus Mangel an hinreichender Substanz zur vollständigen Reinigung nicht genau ausgemittelt werden.

Wenn man das dickflüssige Oel mit einer Lösung von Kali behandelt, so löst sich der grössere Theil darin, der kleinere wird abgeschieden.

Dieser wird zur Entfernung des noch vorhandenen Jods mehrmals über gebrannten Kalk destillirt. Man erhält dann ein eigenthümliches Oel von dickflüssiger Consistenz, gelblicher Farbe, schwachem Geruch und mildem Geschmack. Leichter als Wasser. Brennt mit stark russender Flamme. — Es entsteht immer nur in geringer Menge, die Zusammensetzung konnte daher ebenfalls nicht genau bestimmt werden. Einer Analyse zufolge scheint es ebenfalls ein *Kohlenwasserstoff* zu sein, der viele Aehnlichkeit mit dem von Claus durch Einwirkung von Jod auf Campher erhaltenen Colophen hat.

Sättigt man die alkalische Lösung mit einer Säure, so scheidet sich Carvacrol in nicht unbeträchtlicher Menge aus; durch mehrmalige Destillation über gebrannten Kalk erhielt man dasselbe rein mit seinen eigenthümlichen Eigenschaften.

Die bei der Destillation zurückgebliebene schwarze Masse besteht aus einem dunkelrothbraunen Harze, das in Aether sehr leicht löslich, in Weingeist nur schwierig löslich ist, saure Eigenschaften zeigt und kein Jod enthält, und aus einem kohlenartigen, in Weingeist und Aether unlöslichen Körper.

Das Thujaöl verhält sich also auf eine ganz analoge Weise zu Jod wie der Campher nach den Untersuchungen von Claus; die Producte beider Reactionen entsprechen sich nicht nur hinsichtlich ihrer Bildungsweise, sondern auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften.

Bei der Destillation mit Phosphorsäure wird das Thujaöl nicht wesentlich verändert. Durch Schwefelsäure wird es sogleich verharzt.

Kalium oxydirt sich in Thujaöl ohne Entwickelung von Wasserstoff und verwandelt dasselbe in eine harzige Masse.

L.

Ueber die chemische Constitution der Verbindungen der Gallussäure und Gerbsäure mit den Eisenoxyden.

Von

CH. BARRESWIL*).

(*Compt. rend. T. XVII. Nr. 15. Oct. 1843.*)

Wenn man eine Auflösung der Gallussäure oder der Gerbsäure, welche Säuren ungefärbt sind und gewöhnlich ungefärbte oder mit der Farbe der Basen versehene Salze bilden, in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd giesst, so erhält man einen intensiv blau gefärbten Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

Diese anomale Thatsache hat schon mehr als einmal die Aufmerksamkeit der Chemiker angeregt; Berzelius und Chevreul haben sogar einige Zweifel gehegt gegen die Einfachheit dieser Reaction.

Man wusste schon lange, dass die Gallus- und die Gerbsäure die Eisenoxydulsalze beim Ausschlusse der Luft nicht präcipitiren; Berzelius, Chevreul und Persoz (wie mir C. Köchlin gesagt hat) haben den Gegenversuch gemacht und gefunden, dass, wenn man die Gallus- oder die Gerbsäure in die Auflösung eines Eisenoxydsalzes giesst, dann das Oxydulsalz erzeugt wird.

Diese Thatsache lässt sich auf eine sehr einfache Weise prüfen, wenn man zu der blauen Auflösung, welche durch das schwefelsaure Eisenoxyd in einer Auflösung von Gallussäure hervorgebracht worden ist, einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd oder von kohlensaurem Kalke hinzufügt, welche die blaue Verbindung zugleich mit der Schwefelsäure präcipitiren; durch Filtration scheidet man

---

*) Diese Untersuchungen sind in dem Laboratorio des *Collège de France*, welches Paul Thénard die Gefälligkeit gehabt hat, meiner Disposition zu überlassen, angestellt worden. Ich ergreife diese Gelegenheit, um ihm meinen Dank zu bezeugen.

eine farblose Flüssigkeit ab, in welcher man die Gegenwart von Eisenoxydul nachweisen kann.

Diese Versuche sind ungenügend, um die Erklärung dieser sonderbaren Reaction zu geben. Es liegt nichts Unwahrscheinliches in der Ansicht, welche Berzelius und Chevreul *a priori* aufgestellt haben, dass nämlich der Sauerstoff, indem er sich mit der Gallus- oder der Gerbsäure verbindet, diese in eine neue blau gefärbte Säure verändere; aber es waren noch directe und positive Versuche nothwendig.

Wenn man eine Auflösung von Gerb- oder Gallussäure tropfenweise in eine im Ueberschusse vorhandene Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd giesst, so erhält man keine blaue Färbung; wenn dieselbe hervortritt, so ist sie doch nur vorübergehend. Sie erzeugt sich ferner nicht mit demselben Salze bei Gegenwart von Chlor, und auch nicht mit einem Eisenoxydulsalz und der durch Chlor, durch ein Silbersalz oder endlich durch die Luft bei Zusatz einer Alkalilösung oxydirten Gallussäure.

Wenn man zu einer Auflösung der Gallussäure im Ueberschusse schwefelsaures Eisenoxyd hinzufügt und die Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd präcipitirt, so erhält man ein blaues Magma, welches, mit Oxalsäure behandelt, eine auflösliche oxalsaure Eisenverbindung bildet; die blaue Farbe verschwindet vollständig; sie wird durch essigsaures Natron wieder erzeugt. Die mit Wasser sehr verdünnte Auflösung der oxalsauren Verbindung, je nachdem sie mit einem der beiden blausauren Eisensalze und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, bietet alle Charaktere sowohl der Eisenoxyd- wie der Eisenoxydulsalze.

Aus diesen Thatsachen kann man, wie mir scheint, schliessen, dass, wenn man ein Eisenoxydulsalz nimmt, man Sauerstoff hinzufügen muss, wenn man aber ein Eisenoxydsalz anwendet, man etwas von demselben entfernen muss, um die blaue Verbindung zu erzeugen, und dass diese Verbindung beide Oxyde enthält. In dem erstern Falle verbindet sich der Sauerstoff der atmosphärischen Luft einfach mit dem Eisenoxydul; in dem zweiten Falle zersetzt ein Theil des Sauerstoffes des Eisenoxyds einen entsprechenden Theil der Gallus- oder Gerbsäure, welche sich in eine braune Substanz verwandelt; diese Substanz nimmt nicht Theil an der Bildung der neuen Verbin-

dung, welche wie ein Salz betrachtet werden muss, welches aus der Gallus- oder Gerbsäure und einer wahrscheinlich blauen Mitteloxydationsstufe des Eisens zusammengesetzt ist, welche Farbe durch diese braune Substanz nur wenig verändert worden ist.

Um auf eine einleuchtendere Weise zu zeigen, dass die blaue Färbung nicht von einer blauen Säure, sondern von einem besondern Oxyde herrührt, habe ich versucht, auch andere blaue Salze mit Mineralsäuren, z. B. der Schwefelsäure, zu erhalten. In der That habe ich Mengungen in verschiedenen Verhältnissen dargestellt von schwefelsaurem Eisenoxydul und Oxyd, und um die wegen der verschiedenen Auflöslichkeit fast unvermeidliche Trennung der beiden Salze zu verhindern, habe ich das Wasser *augenblicklich* entfernt, indem ich die Verbindung in eine concentrirte, in grossem Ueberschusse vorhandene Auflösung von Schwefelsäure goss, mit Vorsicht, um so wenig wie möglich Hitze zu erzeugen. Ich habe so ein dickes *tief blaues* Magma erhalten, welche Farbe mehr oder weniger rein war, je nach dem Verhältnisse, in welchem die beiden Eisensalze zugegen waren.

Eben so habe ich eine blaue, aber sehr vergängliche schwefelsaure Verbindung dargestellt, indem ich schnell eine Mischung der beiden Eisensalze abdampfte; die blaue Farbe erschien in dem Augenblicke, in welchem die Masse der Trockenheit schon nahe war. Als ich statt der Schwefelsäure Krystalle von phosphorsaurem Natron anwandte, erhielt ich tief blau gefärbtes phosphorsaures Eisen und schwefelsaures Natron, welche das Wasser schnell absorbirte. Ich habe ohne Erfolg versucht, Verbindungen mit anderen Salzen darzustellen. Das unterschwefligsaure Natron allein hat mir eine intensiv blaue Färbung verschafft, aber von einer Unbeständigkeit, von der man sich kaum einen Begriff machen kann. Es ist übrigens nicht wunderbar, dass dieses der Fall ist; es giebt viele Beispiele in der Chemie, von Basen, welche sich vorzugsweise mit gewissen Säuren verbinden und mit den anderen sich zu vereinigen weigern; von solcher Art ist unter einer grossen Menge z. B. das Kupferoxydul.

Ich habe zahlreiche Versuche gemacht, um das blaue Oxyd im isolirten Zustande zu erhalten; es ist mir diess mehrmals

gelungen, aber unter Umständen, welche ich nicht nach Gefallen herbeiführen konnte. Es ist übrigens eine wohlbekannte Thatsache, dass, wenn man durch Ammoniak ein Eisenoxydulsalz präcipitirt, in Berührung mit der Luft das weisse Präcipitat durch das Blaue hindurch bald in's Grüne übergeht.

Die Unmöglichkeit, das blaue schwefelsaure Eisensalz krystallisirt zu erhalten und die Gallussäure aus der blauen Verbindung zu isoliren, hat mich verhindert, eine Analyse vorzunehmen, um die Formel für diese intermediären Salze zu finden. Ich habe den synthetischen Weg einschlagen müssen. Diese Methode ist, ich gestehe es, sehr mangelhaft; auch theile ich nur ungern hier meine Resultate mit, und ich behalte mir vor, auf diesen Gegenstand noch später wieder zurückzukommen.

Diejenige, welche mir von allen Mischungen des schwefelsauren Eisenoxyduls mit Eisenoxyd, welche ich untersucht habe, das reinste Blau gegeben hat, mit der Schwefelsäure und Gallussäure und dem phosphorsauren Natron, enthält genau 1 Aeq. Oxydulsalz und 2 Aeq. Oxydsalz, welche Verhältnisse der Cyanverbindung $Fe_7 O_9$ im Berlinerblau entsprechen.

Diese Uebereinstimmung in der Farbe zwischen dem Cyanür und dem Oxyd macht schon, auch abgesehen von den Versuche, die Formel wahrscheinlich, denn sie erhält sich merkwürdiger Weise auch in anderen, sehr analogen Verbindungen. So sind das Oxydul und das Cyanür weiss, das Oxyd und das Cyanid sind roth; ja noch mehr: Pelouze hat ein *grünes* intermediäres Cyanür-Cyanid entdeckt, welchem er die Formel $FeCy, Fe_2 Cy_3$ gegeben hat *), und Berzelius hat eine grüne arseniksaure Verbindung beschrieben, in welcher Sauerstoff und Eisen in denselben Verhältnissen vorhanden sind; es ist ohne Zweifel derselbe Fall bei der grünen essigsauren Eisenverbindung, welche Chevreul entdeckt und dargestellt hat, bei dem grünen oxalsauren Eisen und dem grünen Präcipitat, welches die Alkalien in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze bei Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft erzeugen.

Ich will diesen Betrachtungen einen Versuch von Chevreul hinzufügen. Dieser Chemiker erhielt, als er Eisenoxyd in einem Kohlentiegel erhitzte, eine Masse, die drei deutlich geschie-

*) S. dies. Journ. Bd. XVI. 104.

ene Lagen darbot; die erste war blau, die zweite grün, die
ritte schwarz, nämlich vom Umfange bis zum Centrum hin,
as heisst von dem am wenigsten bis zu dem am meisten
xydirten Theile hin.

Wenn ich, wie ich es hoffe, die Existenz der beiden in-
ermediären salzfähigen Eisenoxyde wahrscheinlich gemacht habe,
ladurch, dass ich die Salze, welchen diese Farbe eigenthümlich
st, studirte, so werde ich auch einige Zeit verwenden auf die
verschiedenen Färbungen, welche hervorgebracht werden durch
lie verschiedenen Gerbsäuren, das Morphin, die salicylige Säure
ınd einige andere organische Substanzen, und auch auf die Er-
zeugung der violetten, schwarzen, braunen und grünen Farben
lurch die rothen und gelben färbenden Substanzen bei der Ge-
genwart der Salze des Eisenoxyds. Ich habe mich überzeugt,
lass alle die gelben Farbstoffe (die Curcuma z. B.) kein Grün
erzeugen, dass alle rothen Farbstoffe (unter andern die Aloë-
insäure) kein Violett geben und dass, wenn die Erzeugung
einer grünen Farbe stattfindet, wie mit der Gelbbeere und dem
Quercitron, oder einer violetten Farbe, wie mit Krapp, dem
Campecheholz u. s. w., dieselben Erscheinungen eintreten wie
bei dem Gerbstoffe und der Gallussäure. Diese Beobachtun-
gen stimmen übrigens vollkommen mit dem, was Thénard
vorhergesehen hat, und mit den von Daniel Köchlin-
Schouch und später von Henri Schlumberger veröffent-
lichten Thatsachen überein, welche, wie Hr. Stackler mir
gesagt hat, auch in seinem Laboratorio bestätigt worden sind,
lass nämlich die Beizmittel des Eisens, um schöne Farben zu geben,
auf einer ganz bestimmten Oxydationsstufe sich befinden müssen.

LI.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff.
1843. Nr. 9.

Das specifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenen Graden der Verdünnung. Von Chr. Langberg.

Zweite Denkschrift über die Kaoline oder Porcellanerden, üb. die Natur u. Mischung derselben. Von A. Brogniart u. Malaguti. (Uebersetzung.)

Ueber die Bestandtheile der Meteorsteine. Von Rammelsberg.

Ueber einige oxalsaure Doppelsalze. Von G. A. Kayser.

Dieselben. Nr. 10.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Producte der freiwilligen Zersetzung der Kobalt- und Nickelerze. Von K. Kersten.

Einige Bemerkungen über die Bildung der Gangmassen. Von G. Bischof.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig. August 1843.

Ueber die Zersetzungsproducte des Glyceryloxyds durch trockne Destillation. Von Jos. Redtenbacher.

Ueber die Gegenwart der Ameisensäure im faulenden Kiefernreisig. Von Demselben.

Ueber das weisse und schwarze Salz vom Hohofen zu Mariazell in Steiermark. Von Demselben.

Ueber die Zusammensetzung des Meerrettigöls. Von C. Hubatka.

Ueber die Constitution der citronensauren Salze. Von W. Heldt.

Chemische Untersuchung der neugefassten warmen Quelle zu Asmannshausen. Von Fresenius u. Will.

Verwandlung von Talg in Stearin. Von W. Beetz.

Einfacher Aspirator. Von Mohr.

Dieselben. September.

Untersuchung des Harzes von Dammara australis. Von Robert Thomson.

Chemische Analyse einer aus Braunkohlen beim Verbrennen ausschmelzenden Schlacke. Von L. C. Hess.

Archiv der Pharmacie. Von Wackenroder und Bley. 1843. September.

Ueber die natürliche Soda aus Ungarn. Von Wackenroder.

Ueber die Mischung des natürlichen und künstlichen Eisenoxyds, nebst Beiträgen zur Bestimmung des Atomgewichtes des Eisens. Von H. Wackenroder.

Dasselbe. October.

Darstellung des Eisenoxyduls. Von Wackenroder.

Bemerkung üb. die Löslichkeit des Wismuths, Schwefelarsens und Schwefelantimons in Wasserstoffgas etc. Von Meurer.

Neues arsensaures Doppelsalz. Von Baumann.

LII.

Untersuchungen über verschiedene isländische und faröische Mineralien, nebst allgemeinen Betrachtungen über die chemisch-geognostischen Verhältnisse Islands und der Faröer.

Von

Prof. Dr. FORCHHAMMER.

(*Oversigt over det Kgl. danske Videnskabernes Selskab's Forhandlinger etc. i Aaret 1842. p. 43—55.*

Das ganze isländische vulcanische System zeichnet sich dadurch aus, dass die Entwickelung von Kohlensäure, welche bei den meisten anderen vulcanischen Systemen eine so grosse Rolle spielt, hier ausserordentlich unbedeutend hervortritt. Zwar kommen einzelne sogenannte „*Oelkilder*" vor, d. h. Quellen mit kohlensäurehaltigem Wasser; aber diese führen im Allgemeinen nur wenig Wasser, und das Wasser ist durchaus nicht sehr reich an Kohlensäure. Grosse Strecken des vulcanischen Terrains scheinen durchaus von aller Kohlensäureentwickelung frei zu sein, und Kalkstalaktiten in ihren mannigfaltigen Formen scheinen auf dieser Insel völlig zu fehlen. Wenn wir auf der andern Seite unsern Blick auf die Beschaffenheit der Berge selbst hinwenden, sowohl auf Island wie auf den Faröern, so zeigen alle Untersuchungen keine eigentlich neptunische Bildung, mit Ausnahme von einigen Thonlagern, welche die Kohlen auf den Faröern und den Surturbrand auf Island begleiten, und die plutonischen und vulcanischen Bergmassen zeichnen sich durch eine ausserordentlich grosse Menge von Kalksilicaten in den verschiedensten Formen aus. Es ist deswegen wahrscheinlich, dass der in früheren Erdperioden gebildete kohlensaure Kalk durch plutonische und vulcanische Einwirkungen, mittelst Zusammenschmelzen mit Sand, Thon und Eisenoxyd, sich in jene Silicate verwandelt hat, und dass in dem isländischen vulcanischen Systeme auf den allermeisten Stellen nur ältere vulcanische Massen umgeschmolzen werden, wobei natürlich keine Kohlensäure sich entwickeln kann.

Zunächst nach der überwiegenden Menge von Kalk in de Feldspatharten dieser Systeme verdient es gewiss in hohe Grade Aufmerksamkeit, dass das Kali immer im Verhältniss zum Natron sehr zurückgedrängt ist, und man wird zu der Annahme genöthigt, dass ältere granit- und gneusartige Massen nicht das Material zur Zusammensetzung dieser Insel geliefert haben, sondern dass die Alkalien in denselben dem Meerwasser ihre Gegenwart verdanken. Die allererste Metamorphose, welche, wie man annehmen muss, die Bergmassen in dem angeführten Terrain erlitten, wird bestanden haben in einer Umschmelzung von neptunischen Kalk-, Thon-, Sand- und Eisenoxydlagern, welche vom Meerwasser durchdrungen waren. Eine wie grosse Rolle das Meerwasser noch in diesem Augenblicke bei einzelnen vulcanischen Ausbrüchen auf Island spielt, sieht man aus den Massen von Kochsalz, welche im Hecla sublimirt sind. Es ist gleichwohl unmöglich, diese erste grosse Metamorphose sich vollkommen klar zu machen, weil wir an keinem einzigen Orte in diesem Systeme unzerstörte neptunische Gebirgsarten kennen.

Das reiche Material, welches zu dieser Abhandlung hat benutzt werden können, ist auf den Reisen, welche die Regierung veranstaltet hat, von den HHrn. Lector Steenstrup, den Candidaten Schythe und Hallgrimsen gesammelt worden, wozu noch die Ausbeute hinzukommt von einer frühern, vom Verf. selbst, gleichfalls auf Veranstaltung der Regierung, unternommenen Reise nach den Faröern.

Der Verf. hat in einer in die Verhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften aufgenommenen Arbeit eine geognostische Schilderung gegeben von den Faröern und aufmerksam gemacht auf die grosse Rolle, welche ein Porphyr (Doleritporphyr) in den geschichteten plutonischen Bildungen dieses Inselsystems spielt. Die grossen Zwillingskrystalle, welche in diesem Porphyr sich ausgeschieden haben, wurden damals keiner nähern Untersuchung unterworfen; der Verf. hat jetzt diese Untersuchung auf's Neue vorgenommen und durch dieselbe sich überzeugt, dass die Krystalle, welche diesen Porphyr charakterisiren, Labrador sind. Das specifische Gewicht fand sich in zwei Versuchen = 2,6773 und 2,699. Das Mineral wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die Zusammensetzung in 2 Analysen gefunden:

Kieselerde	=	52,23	52,82
Thonerde	=	29,94	30,12
Kalk	=	12,94	12,12
Eisenoxyd	=	1,78	1,67
Magnesia	=	0,19	—.

Natron mit einer Spur von Kali wurde in einer Analyse bei Anwendung von Flusssäure gefunden = 4,511 p. C.

Die Mittelzahl aus diesen Analysen ist:

Kieselerde	=	52,52
Thonerde	=	30,03
Magnesia	=	0,19
Kalk	=	12,58
Natron	=	4,51
Eisenoxyd	=	1,72
		101,55.

Die Gewichtszunahme rührt zum Theil daher, weil das Eisenoxyd nicht als solches, sondern als Oxydul in dem Mineral vorhanden ist.

Die Sauerstoffmengen der starken Basen, der Thonerde und der Kieselerde verhalten sich also wie:

4,68 : 14,03 : 27,28

oder wie:

1 : 3 : 6.

Eine Vergleichung mit Abich's Analyse des Labrador vom Aetna wird die Uebereinstimmung dieser beiden Mineralien beweisen.

Kieselerde	53,48	27,77	Sauerstoff
Thonerde	26,46	12,38	—
Eisenoxyd	1,60	0,49	—
Manganoxydul	0,89	0,19	—
Kalk	9,49	2,66	—
Magnesia	1,74	0,67	—
Kali	0,22	0,03	—
Natron	4,10	1,03	—
Glühverlust	0,42	—	—.

Candidat Hallgrimsen hat eine Tuffmasse geschickt, welche er am Selfjall bei Lamba, unterhalb Kaldadal auf Husafell gesammelt hat, wo dieselbe von mächtigen Doleritströmen

bedeckt ist. In dieser schwarzbraunen Tuffmasse, welche zu einem graugelben Thone verwittert, kommen sehr schöne und nach allen Seiten auskrystallisirte Augite vor, und ausserdem weisse Feldspathkrystalle, welche gleichfalls nach allen Seiten auskrystallisirt sind und eine grosse Menge sehr deutliche und bestimmbare Flächen besitzen. Die Grösse der Krystalle beträgt zuweilen fast $\frac{1}{2}$ Zoll. Das specifische Gewicht wurde gefunden zu 2,7006, und schon dieses specifische Gewicht machte es wahrscheinlich, dass dieses schöne Mineral dasselbe sein würde wie das, welches Monticelli nach Sr. Maj. dem König *Christianit* und welches G. Rose *Anorthit* genannt hat. Zwei Analysen, mit kohlensaurem Natron ausgeführt, gaben folgende Resultate:

Kieselsäure	47,67	47,59	
Thonerde	33,05	32,00	
Eisenoxyd	2,21	1,81	
Kalk	17,64	16,46	
Magnesia	1,30	—	
Natron	—	—	1,09
Kali	—	—	0,29,

bestimmt nach einer Analyse, mit Anwendung der Flusssäure.

Die Mittelzahl aus diesen Analysen ist:

Kieselsäure	47,63
Thonerde	32,52
Eisenoxyd	2,01
Kalk	17,05
Magnesia	1,30
Natron	1,09
Kali	0,29.

Die Sauerstoffmengen der starken Basen, Kalk, Magnesia, Natron und Kali, verhalten sich zur Sauerstoffmenge in der Thonerde und dem Eisenoxyd so wie zum Sauerstoff in der Kieselsäure wie 6,06 : 15,81 : 24,74, welches freilich nicht vollkommen übereinstimmt mit dem Verhältniss 1 : 3 : 4, aber doch sich so sehr demselben nähert, dass man kaum berechtigt ist, eine andere Zusammensetzung als die angegebene anzunehmen.

Abich's Analyse vom Christianit giebt folgende Verhältnisse an:

Kieselerde	44,38	23,36	Sauerstoff
Thonerde	33,84	15,80	—
Eisenoxyd	0,33	0,10	—
Kalk	18,07	4,80	—
Talk	1,56	0,59	—
Kali mit Spur v. Natron	0,88	0,14	—.

Die Krystallform dieses Minerals stimmt recht gut mit der von G. **Rose** für den Anorthit angegebenen. Die Flächen P. M. T. l. q. y. e. n. kommen vor. Ich fand P:M mit Hülfe des Reflexionsgoniometers = 95° 12′ und

T : M = 116° 28′.

Aber die Flächen glänzen nicht so stark, als dass man diese Messungen als vollkommen genau betrachten könnte. Zwillinge, deren Zusammensetzungsfläche M ist, kommen sehr häufig vor, und die Flächen P und P′ bilden dann einspringende Winkel mit einander. Es ist also im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der isländische Christianit nicht verschieden ist von dem vesuvianischen und dass das Uebergewicht an Kieselerde und Kalk gegen die Thonerde herrührt von eingemengten Augitpartikeln.

Lector **Steenstrup** hat nach seinen geognostischen Untersuchungen auf Island drei Formationen aufgestellt: 1) der ältere geschichtete Trapp, übereinstimmend mit dem Trapp der Faröer, zu welchem der Labradorporphyr gehört; 2) Ganglava (Klöftlava), und 3) die neueren vulcanischen Producte. Die Ganglava kommt am Havnefjord vor mit sehr bestimmt ausgeschiedenen Bestandtheilen, welche zum Theil in den hohlen Räumen krystallisirt sind, nämlich als Augit, zuweilen sehr schön krystallisirt, Titaneisen und ein feldspathartiger Bestandtheil, welcher den grössten Theil der Masse ausmacht und in glimmerartigen Tafeln krystallisirt vorkommt, deren Dimensionen unbestimmbar sind, deren schiefe Form jedoch es ausser allen Zweifel zu setzen scheint,[1] dass sie tetartoprismatisch sind. Das spec. Gewicht dieses Minerals wurde bei 3° C. = 2,7296 gefunden, die Analyse gab folgendes Resultat:

Kieselerde	61,35	61,22
Thonerde	23,32	24,64
Eisenoxyd	2,39	2,40
Kalk	8,88	8,82
Magnesia		0,36
Natron mit Spur von Kali		2,56,

angenommen gleich demjenigen, was an 100 fehlte.

Ausserdem wurde durch eine Analyse mit Flusssäure nachgewiesen, dass beide Alkalien vorhanden wären, aber ihre Menge wurde nicht mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt. In der zweiten Analyse verhält sich die Sauerstoffmenge der starken Basen zu dem Sauerstoffe der Thonerde und der Kieselerde wie 3,25 : 11,51 : 31,80, oder wie 1 : 3 : 9, das heisst, die allgemeine Formel dieses Feldspaths ist die des Oligoklases (*Natron - Spodumen*), aber dadurch verschieden, dass der Kalk in diesem Falle den grössten Theil der starken Basen ausmacht; ich nenne daher diese Feldspathart *Kalkoligoklas*, und die Gebirgsart, welche des Havnefjords Ganglava bildet und aus Kalkoligoklas, Augit und Titaneisen besteht, muss mit einem eigenen Namen bezeichnet werden, da dieselbe nach den Beobachtungen von Steenstrup eine grosse Rolle auf Island spielt.

Das Universitätsmuseum hat zur Zeit des Directoriums des verstorbenen Etatsraths Wad zwei Kisten mit Mineralien erhalten; das Papier, in welches diese Mineralien waren eingepackt worden, bewies, dass sie von Island hergekommen waren. Die Stücke zeigen kugelförmige Absonderungen mit concentrisch strahligem Bruche, sie kommen nicht krystallisirt vor, und die krystallinische Structur, welche sie an einzelnen Stellen zeigen, erlaubt keine nähere Bestimmung der Krystallform. Die Farbe ist gelblich-grau, auf der Oberfläche vieler Stücke bräunlich, ihr spec. Gewicht ist = 2,508. In hohlen Räumen kommen Quarz, Mesotyp, Desmin und Heulandit vor. Die Mittelzahl von 5 Analysen giebt:

Kieselerde	74,222
Thonerde	13.203
Eisenoxyd	2,496
Magnesia	0,994

Natron	5,801
Kali	1,076
Wasser	2,990.

Die Sauerstoffmenge im Wasser, in den starken Basen (Magnesia, Natron, Kali), in der Thonerde und Kieselerde verhält sich wie:

2,658 : 2,051 : 6,166 : 38,559,

welches wahrscheinlich sich so ausdrücken lässt:

1 : 1 : 3 : 18,

indem das Eisenoxyd als zufällig eingemengt angesehen wird und das Wasser um ungefähr $\frac{1}{2}$ p. C. zu hoch angegeben, welches bei einem so porösen Körper, wie dieser, sehr leicht möglich ist.

Der Baulaberg besteht aus einer graulich-weissen porösen Steinart, welche zuweilen säulenförmige Absonderungen zeigt, wie der Basalt. Die Mittelzahl von 3 Analysen giebt folgendes Resultat:

Kieselerde	74,381
Thonerde	13,778
Eisenoxyd	1,938
Manganoxyd	0,189
Kalk	0,855
Magnesia	0,586
Kali	2,628
Natron	3,572
Wasser	2,085
Chlor	0,127.

Hieraus folgt also, dass die Steinmasse des Baulaberges dieselbe ist wie das oben angeführte Mineral, ein Hydrat einer bisher unbekannten Feldspathspecies, worin die Sauerstoffmengen der Bestandtheile sich verhalten wie 1 : 3 : 18, welche aber auch, wie unten wird bewiesen werden, wasserfrei auf Island vorkommt.

Ich will dieses Mineral nach seinem wichtigsten Fundorte *Baulit* nennen, und Steenstrup hat bemerkt, dass dasselbe eine bedeutende Rolle spielt in der Ganglavaformation auf Island. Es ist diese Bildung, welche mehrere Reisende für Trachyt gehalten haben, der aber nach den angeführten Analysen

sehr verschieden davon ist. Die Analysen zeigen, dass es ein Product wässriger Ausbrüche ist, und es wird bald bewiesen werden, dass die neueren Vulcane zum Theil diese Masse umgeschmolzen und Veranlassung zur Bildung neuer Producte gegeben haben.

Der Vulcan Viti, der zum Krablasysteme gehört, hat in älteren Zeiten eine weisse körnige Substanz ausgeworfen, welche aus 3 Mineralien besteht, nämlich aus Amphibol in sehr langen schwarzen Nadeln, aus einem weissen Mineral, welches gewiss $^9/_{10}$ des Ganzen ausmacht, und aus einzelnen Quarzkrystallen. Die ganze Steinmasse, aus Amphibol, Quarz und jenem weissen Mineral bestehend, wurde einer Analyse unterworfen, welche folgende Bestandtheile nachwies:

Kieselerde	31,320	=	75,065 p. C.
Thonerde	4,247	=	10,179 - -
Eisenoxyd	1,977	=	4,714 - -
Kalk	0,745	=	1,785 - -
Magnesia	0,192	=	0,460 - -
			92,203
Kali und Natron, nach dem Verlust berechnet			7,797 - -.

Vergleicht man diese Analyse mit der des Baulits, so wird es klar, dass dieses dasselbe Mineral ist, worin nur das Wasser fehlt und etwas Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist.

Salzsäure zieht das eisenhaltige Mineral aus, und nach einer Mittelzahl von zwei Analysen, die übrigens sehr bedeutend von einander abweichen, besteht das in Salzsäure auflösliche schwarze Mineral aus:

Kieselerde	29,14
Thonerde	9,21
Eisenoxyd	50,55
Manganoxyd	0,33
Kalk	4,01
Magnesia	3,33
Kali	1,28
Natron	3,65
	101,50.

Der Verf. schliesst aus der grossen Abweichung, besonders hinsichtlich der Eisenmenge in den zwei Analysen, dass

ausser Hornblende noch entweder Eisenglanz, oder Magneteisenstein fein eingesprengt im Mineral vorhanden ist.

Das mit Salzsäure und kohlensaurem Natron ausgezogene Mineral wurde zu einer Bestimmung des spec. Gewichtes benutzt, und dasselbe bei 23° C. = 2,624 gefunden. Die Mittelzahl von 4 Analysen des theils mit Salzsäure, theils mit kohlensaurem Natron ausgezogenen Minerals gab:

Kieselerde	78,32	41,69	Sauerstoff,
Thonerde	12,64	5,90	—
Eisenoxyd	1,57	0,48	—
Kalk	1,29	0,36	—
Magnesia	0,96	0,37	—
Kali	2,35	0,40	—
Natron	3,59	0,91	—
	100,72.		

Die Sauerstoffmenge in den starken Basen ist 2,04, in der Thonerde 5,90, in der Kieselerde 41,69, welches das Verhältniss 1 : 3 : 20 giebt. Es ist gleichwohl wahrscheinlich, dass das richtige Verhältniss dieses sei: 1 : 3 : 18, und dass eine kleine Menge Quarz, welcher auch in Krystallen ausgeschieden vorkommt, sich dem eigentlichen Mineral beimischt. Dieses wird noch wahrscheinlicher durch die Analyse der anderen hierher gehörigen Mineralien. Die Jökulaue führt aus dem innern, sehr wenig bekannten Theile des Landes ein Mineral heraus, welches weiss ist, aber kleine Schwefelkieswürfel eingemengt enthält, als ob das Eisen, welches in dem vorigen Falle an der Zusammensetzung des Amphibols Antheil genommen hatte, hier sich mit Schwefel vereinigt hätte. Durch Schlämmen liess sich der grösste Theil des Schwefelkieses trennen, und darauf erhielt der Verf. folgende Resultate:

Kieselerde	76,65	41,38	Sauerstoff,
Thonerde	11,57	5,40	—
Kalk	0,05	0,01	—
Magnesia	0,20	0,08	—
Kali	3,26	0,55	—
Natron	3,73	0,96	—
Eisenoxyd	0,63		
	99,09.		

Die Sauerstoffmenge in den starken Basen ist 1,60, in der Thonerde 5,40 und in der Kieselerde 41,38. Das Verhältniss ist also = 1 : 3 : 21.

In dem bekannten Obsidian von Hrafntinnahruggr finden sich zuweilen kugelförmig ausgeschiedene Massen, mit concentrisch strahligem Bruch, offenbar ein Product der Krystallisation, gebildet, wo die Masse langsam abgekühlt ist. Das spec. Gewicht wurde bei 10° C. gefunden = 2,389, und eine doppelte Analyse mit kohlensaurem Natron und mit Flusssäure gab folgende Zusammensetzung an:

Kieselerde	74,83	38,87	Sauerstoff
Thonerde	13,49	6,30	—
Eisenoxyd	4,40	1,35	—
Kalk	1,98	0,56	—
Magnesia	0,17	0,07	—
Natron und Kali	5,56	1,42	—
	100,43.		

Die Sauerstoffmenge in den starken Basen, in der Thonerde und in der Kieselerde verhält sich wie 2,05 : 6,30 : 38,87, also wie 1 : 3 : 19.

Da die Sauerstoffmenge der Kieselerde in diesen 3, unter sehr verschiedenen Umständen gebildeten Mineralien 19-, 20-, 21mal so gross ist als die Sauerstoffmenge in den starken Basen, und da die Bedingungen, unter welchen ein Ueberschuss an Kieselerde sehr leicht gefunden werden kann, vorhanden sind, so wird es höchst wahrscheinlich, dass das richtige Verhältniss zwischen der Sauerstoffmenge dieser 3 Bestandtheile = 1 : 3 : 18 sei. In allen Fällen ist es klar, dass alle drei Mineralien unter verschiedenen Verhältnissen umgeschmolzener Baulit sind, und der Baulit zeigt sich auch dadurch als eine mit dem Trachyt analoge Bildung, dass er seinen Obsidian hat eben so gut wie der Trachyt; der Obsidian von Hrafntinnahruggr ist nämlich ein in Masse geschmolzener und als Lavastrom ausgebrochener Baulit. Der Krablit, ein in einzelnen Stücken mehr concentrirter als geschmolzener Baulit, und der Feldspath aus der Jökulaue ist ein unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff umgeschmolzener Baulit.

In den bröcklichen, vom Vitivulcane ausgeworfenen Steinen kommen in den Höhlungen Krystalle dieses Minerals vor, aber so klein, dass sie nicht gemessen werden können; man bemerkt jedoch die 2 Durchgänge des Feldspaths sehr deutlich. Aus dem Angeführten ersieht man, dass die vom Vitivulcane ausgeworfenen Massen sich zum Baulit verhalten wie der Gabbro sich zum Serpentin verhält; durch Umschmelzung ist das Wasser ausgetrieben, und die Bestandtheile haben sich anders geordnet.

Die bisher besprochenen Feldspathbildungen in ihrer Verbindung mit Augit, Hornblende und Titaneisen erleiden nun durch die Einwirkung des Wassers und der Schwefelsäure in der Natur sehr interessante Veränderungen. Die Schwefelsäure löst das Ganze auf, bildet mit dem Kalke Gips, welcher in grossen Massen überall herauskrystallisirt, wo diese Einwirkung stattfindet; es scheidet sich dabei weisses, schwach zusammenhängendes Kieselerdehydrat aus, welches Steenstrup aus diesen Gegenden mitgebracht hat, und auf der ganzen, dieser Einwirkung ausgesetzten Fläche krystallisirt ein Doppelsalz (das sogenannte *Hversalt*) heraus, wenn das Wasser verdampft, in feinen nadelförmigen Krystallen, welche nach der Mittelzahl von 5 Analysen bestehen aus:

Schwefelsäure	35,16 p. C.	21,05	Sauerstoff
Thonerde	11,22 - -	5,24	—
Eisenoxyd	1,23 - -	0,37	—
Eisenoxydul	4,57 - -	1,04	—
Magnesia	2,19 - -	0,85	—
	54,37		
Wasser als Verlust	45,63 - -	40,56	—.

Nach dieser Analyse ist das so gebildete Salz eine Alaunart, worin Magnesia und Eisenoxydul sich wie Kali und Ammoniak in dem gewöhnlichen Alaun verhalten. Die Wassermenge ist in den verschiedenen Analysen etwas verschieden gewesen und wechselt zwischen 18 und 24 At., welches wahrscheinlich von verschiedenen Umständen während der Krystallisation des Salzes herrührt. Dieses Salz wird von den Isländern als Beizmittel für schwarze Farben benutzt, wozu es ausserordentlich passend ist.

Der letzte Bestandtheil, welchen die Schwefelsäure aus der Lava auszieht, ist saures schwefelsaures Natron, mehr oder weniger vermischt mit saurem schwefelsaurem Kali. Diese Salze sind so leicht auflöslich und haben so geringe Neigung zum Krystallisiren, dass sie nirgends, wo die Schwefelsäure auf die Steinmassen einwirkt, sich auskrystallisirt vorfinden, sondern das Regenwasser spült sie in's Meer hinaus.

Der ältere Trapp auf den Faröern enthält an mehreren Stellen gediegenes Kupfer (Naalsöe Famarasund auf Suderöe); es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Kupfertheile auch in dem isländischen Systeme vorkommen und beim Schmelzen in die Ganglava übergegangen und später vom Schwefel angegriffen worden sind.

Es kommen zwei Mineralien vor, welche offenbar Producte dieser Einwirkung sind; das eine derselben, welches ich *Krisivigit* nenne, hat eine smaragdgrüne Farbe und kommt als ein mehr oder minder mächtiges Lager auf mehreren von Schwefelsäure zerstörten Lavalagern in der Nähe von Krisuvig vor und ist dort von Steenstrup gesammelt worden. Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

Schwefelsäure	18,88
Kupferoxyd	67,75
Thonerde, Eisenoxyd	0,56
Wasser	12,81.

Es nähert sich in seiner Zusammensetzung sehr dem Brochantit, aber während der Brochantit nach der Formel $\dddot{S}\dot{C}u_3 + \dot{\bar{H}}_3 + (\dddot{S}\dot{C}u_{15} + \dot{\bar{H}}_{15})$ zusammengesetzt ist, ist dieses Mineral $\dddot{S}_5\dot{C}u_{15} + \dot{C}u_3\dot{\bar{H}}_{15}$, es verhält sich also zum Brochantit wie die Kupferlasur sich verhält zum Kupfermalachit. Da das Verhältniss zwischen der Sauerstoffmenge des Kupferoxyds und der der Schwefelsäure = 6 : 5 ist, so hat der Verfasser mehrere Versuche angestellt, bei welchen nur die Schwefelsäure und das Kupferoxyd bestimmt wurden, und aus allen diesen Versuchen folgte ein Verhältniss zwischen 5 : 6 und 4 : 5. Dieses basische schwefelsaure Kupferoxydhydrat ist gewöhnlich begleitet von einem schwarzen Kupfermineral, welches bei der chemischen Analyse sich erwies als bestehend aus Schwefel

l Kupfer in dem Verhältnisse, welches der Formel Cú ent-
icht. Es ist also *Kupferindigo*, zusammengesetzt analog dem
pferoxyd und entstanden durch Einwirkung von Schwefel-
sserstoff auf das Kupferoxyd.

Die Gletscher zerstören durch ihre vorwärtsgehende Be-
gung die plutonischen und vulcanischen Bildungen, welche
sen Eismassen als Unterlager dienen. Die auf solche Weise
n zermalmte Substanz erleidet, der Einwirkung der Atmo-
läre und des Wassers ausgesetzt, sehr wesentliche Verände-
ıgen. Dieser Gletscherthon (*Jökulleer*) von Hjalla in Arnasyssel
ırde einer chemischen Analyse unterworfen, auf die Art, dass
rselbe nach dem Schlämmen mit ausserordentlich verdünnter
lzsäure ausgezogen wurde, wodurch sich Eisenoxydul, Thon-
le und Kalk auflöste, welcher als kohlensaurer Kalk zugegen
wesen war, wie die aus dem Thone bei der Einwirkung
r Säure sich entwickelnden Gasblasen anzeigten. Die salz-
ure Auflösung wurde weggewaschen und der Thon mit ei-
r sehr verdünnten Auflösung von kaustischem Kali digerirt,
ı sowohl *die* Kieselerde aufzulösen, welche durch Digestion
t Salzsäure war frei gemacht worden, als auch diejenige,
elche schon früher im Wasser war aufgelöst gewesen und
:h in der Form von Adern in dem ursprünglichen Thone
igte. Die zurückbleibende Masse wurde in einer Glasröhre
s zur Hitze des kochenden Wassers erwärmt, während ein
rom von Schwefelwasserstoff darüber geleitet wurde, darauf
it sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und später mit koh-
ısaurem Natron behandelt, wodurch folgende Bestandtheile
geschieden und bestimmt wurden:

Kieselerde	50,99 p.C.
Thonerde	7,39 - -
Eisenoxyd	21,21 - -
Titanoxyd	0,46 - -
Magnesia	19,96 - -.

Vergleichen wir dieses Resultat mit dem Resultat einer
nalyse des augitischen Bestandtheiles der Ganglava, welcher
hr behutsam mit dem Magnet war ausgezogen worden und
lgende Zusammensetzung lieferte:

Kieselerde	50,81
Thonerde	2,43
Eisenoxyd	11,29
Kalk	19,31
Titansäure	4,95
Magnesia	10,99
Alkali	0,71,

so sieht man, dass der ganze Kalkgehalt in kohlensauren Kalk verwandelt worden ist, und die Magnesia dagegen in Verbindung mit der Kieselerde geblieben ist und die Hauptmasse des neuen Minerals bildet. Der Kalkoligoklas wurde nur zum Theil decomponirt, und in der Substanz, welche zurückblieb, nachdem der augitische Bestandtheil durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Digestion mit Salzsäure war ausgezogen worden, fand sich eine bedeutende Menge an Alkali.

Der Verf. hat es früher sehr wahrscheinlich gemacht, dass sich in der Tiefe unter den warmen Quellen auf Island Thon bildete, während ein Theil der Kieselerde und die ganze Menge Alkali vom Feldspath sich in den Quellen auflöste; aber damals glaubte er, dass der Thon tief unten in der Erde liegen bliebe. Diess ist jedoch nicht der Fall; durch Steenstrup's Beobachtungen ist es bewiesen, dass der Thon, das zweite Product dieser Decomposition, auch bis an die Oberfläche geführt wird, und diess sogar so gewöhnlich, dass die Isländer denselben mit einem sehr bezeichnenden Namen *Hverleer* benennen.

Das Hverleer kommt unter zwei verschiedenen Formen vor, als rothes Hverleer, welches noch die ganze Menge Eisen von dem augitischen Bestandtheile der Ganglava enthält, und als weisses Hverleer, wenn dieser Eisengehalt mittelst der Schwefelsäure ausgezogen worden ist. Der Verf. versuchte auf experimentellem Wege diese Decompositionen zu bewirken. Er leitete Schwefelwasserstoff über rothes Hverleer, welches bis zum Kochpuncte des Wassers war erwärmt worden, und digerirte darauf mit einer sehr verdünnten Salzsäure, wodurch es ihm gelang, die ganze Eisenmenge auszuziehen und dadurch eine Thonart zu gewinnen, welche vollkommen dem weissen Hverleer gleich war.

Wollen wir also die Einwirkung zusammenfassen, welche das Wasser auf die Ganglava ausübt, so ist diese von einer

doppelten und sehr verschiedenen Art. Die erstere, wenn das Wasser im Vereine mit der Atmosphäre und der mechanischen Kraft der Gletscher wirkt, giebt Anlass zur Bildung von kohlensaurem Kalke, in den beinahe die ganze Kalkmenge in diesen Mineralien sich verwandelt. Die Magnesia und das Eisen gehen eine Verbindung ein mit Kieselerde und Wasser, indem zugleich etwas Thonerde aufgenommen wird. Die andere Einwirkung des Wassers dagegen, die unter sehr hoher Temperatur, bildet zuerst kieselsaures Natron und kieselsaures Kali, welches sich im Wasser auflöst, und sehr eisenhaltigen Thon, welcher eine stark rothe Farbe annimmt, indem das Eisen sich oxydirt. Der rothe Thon wird durch Schwefelwasserstoff decomponirt, indem sich Schwefeleisen bildet, welches später durch Schwefelsäure zugleich mit den stärkeren Basen aufgelöst wird, und es bleibt nur kieselsaures Thonerdehydrat zurück, welches oft mit rein weisser Farbe vorkommt.

Obgleich die folgende Analyse nicht in unmittelbarer Verbindung steht mit den vorhergehenden Untersuchungen, so hat der Verf. dieselbe doch in seine Abhandlung mit aufgenommen, da das Mineral zu derselben Reihe von geognostischen Bildungen gehört. Bei Qualböe auf Suderöe, einer der Faröer, kommt in einem sehr festen basaltischen Dolerite ein Mineral vor, welches wahrscheinlich das veränderlichste aller Mineralproducte ist. Schlägt man den Stein entzwei, so findet sich in Blasenräumen, welche vollkommen ausgefüllt sind, ein olivengrünes Mineral mit muschligem Bruche, Glasglanz und einer Härte, welche etwas unter der des Kalkspaths steht; es ist vollkommen durchsichtig und gleicht einzelnen Varietäten von Olivin dem äussern Ansehen nach. Nach weniger als 24 Stunden ist diess Mineral ganz schwarz und giebt dann einen grauen Strich. In einzelnen seltenen Varietäten hat es eine blutrothe Farbe angenommen, und wenn man das Mineral ausglüht, nimmt es sogleich dieselbe Farbe an.

Das specifische Gewicht des Minerals wurde gefunden zu 1,809, und zwei Analysen desselben gaben das Resultat:

Kieselerde	32,85	17,07	Sauerstoff
Eisenoxydul	21,56	4,91	—
Magnesia	3,44	1,33	—
Wasser	42,15	37,47	—,

welches der Formel $\dot{F}e\dddot{S}i + \dot{H}_6$ entspricht, wo ein Theil des Eisenoxyduls ($^2/_9$) durch Magnesia vertreten ist. Diess ist wahrscheinlich die reinste Varietät von Macculloch's Chlorophäit, aber sie ist gewiss nicht, wie man behauptet hat, durch eine Veränderung des Olivins entstanden.

LIII.
Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Topas.

Von

Prof. Dr. FORCHHAMMER.

(Oversigt over det Kgl. danske Vidensk. Selskab's Forhandlinger i Aaret 1843.)

Dieser Edelstein kommt in der Natur unter so eigenthümlichen Verhältnissen vor, dass derselbe schon deswegen eine nähere Untersuchung verdient. Der Granit ist seine eigentliche Heimath, und hier schliesst er sich besonders an den Glimmer an, von welchem wieder die an Flüor reichen Varietäten ihn vorzugsweise begleiten, ein Verhalten, welches vollkommen seine Erklärung in der grossen Menge Fluor, welche der Topas enthält, findet.

Mehrere der ausgezeichnetsten Analytiker haben sich mit der Untersuchung dieses Minerals beschäftigt, von Pott und Marggraf bis zu Berzelius; aber die geringe Uebereinstimmung in ihren Analysen beweist, dass noch eine Ursache zu Fehlern vorhanden sein muss, welche bisher nicht hat aufgefunden werden können. Der Verfasser wurde dadurch, dass er glaubte, dass der Topas möglicherweise Phosphorsäure enthalten könnte, veranlasst, dieses Mineral zu analysiren, und er erhielt Resultate, welche weder unter sich noch mit den Versuchen anderer Analytiker übereinstimmten. Eine fortgesetzte Untersuchung führte zu dem Resultat, welches schon Berzelius angedeutet hatte, dass man bei der gewöhnlich angewandten Methode nicht die ganze Menge des Fluors aus dem Topas ausziehen kann. Diese Methode besteht, wie bekannt, darin, dass das Mineral mit kohlensaurem Natron zusammengeschmol-

zen und mit Wasser ausgezogen wird, wobei Fluor in Verbindung mit Natrium sich auflöst und, nachdem man die Kieselerde ausgeschieden und die Kohlensäure fortgebracht hat, das Fluor mit einer Kalkauflösung fällt. Das kohlensaure Natron ist nicht im Stande, alles Fluor aus der Verbindung auszuziehen, und dieses veranlasst die grossen Abweichungen, welche in den Analysen sich vorfinden, indem die Fluormenge zu gering, die Thonerdemenge zu gross wird. Der Verfasser bestimmte das Fluor nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich theils durch Glühen in einer Hitze, wobei das Eisen mit Leichtigkeit schmilzt, und aus dem Gewichtsverlust, welcher $Fl_6 Si$ ist, berechnete er die Fluormenge, theils auch dadurch, dass er den Topas mit Kieselerde und kohlensaurem Natron zusammenschmolz und darauf mit Wasser auszog. Die Auflösung enthielt Fluornatrium, kieselsaures und kohlensaures Natron. Die Kieselsäure wurde zuerst entfernt mittelst Zusatz von Salmiak, wodurch fast die ganze Menge ausgeschieden wurde, und der Rest mittelst einer Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak niedergeschlagen. Die Kohlensäure wurde durch einen Ueberschuss von Salzsäure ausgetrieben und der Theil derselben, welcher in der Flüssigkeit aufgelöst blieb, unter der Luftpumpe ausgepumpt. Durch einen Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak wurde nun Fluorcalcium gefällt, welches mit Essigsäure ausgezogen wurde. Alle Flüssigkeiten wurden bis zur Trockenheit eingedampft und mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen, das Unaufgelöste auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, geglüht, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, mit Wasser ausgezogen und, wie vorher beschrieben, behandelt.

Der Verfasser hat bei Anwendung dieser beiden Methoden sehr nahe übereinstimmende Resultate erhalten, z. B. der Topas von *Lane's mine* bei *Trumbull* in *Connecticut* verlor durch Glühen 23,535 p.C., welches gleich ist 16,836 p.C. Fluor, während die andere Methode 17,35 p.C. Fluor gab.

Der brasilianische Topas verlor 23,03 = 16,50 Fluor und gab bei Anwendung der andern Methode 17,33 p.C. Fl.

Der Topas von Finbo (*Pyrophysalith*) verlor nach der Mittelzahl aus zwei Versuchen 24,80 p.C. = 17,84 p.C. Fluor und gab bei der andern Analyse 17,79 p.C. Fluor. Die Kieselerde ist in einem solchen Verhältnisse zugegen, dass $\frac{2}{3}$ der

ganzen Kieselerdemenge durch das Glühen mit dem Fluor fortgehen. Die Thonerde wurde direct bestimmt und die Kieselerde nach Abzug der hinzugesetzten Kieselerde gefunden. Ausserdem wurde das Residuum vom Glühen untersucht und, da der Gewichtsverlust und dessen Zusammensetzung bekannt war, darnach die Bestandtheile des unzersetzten Topases bestimmt.

Silicium, Fluor und Aluminium verhalten sich = 5 : 6 : 7, wobei Fluor und Aluminium Doppelatome sind. Die Formel kann sein:

$$Fl_6 A_2 + \dddot{Si}_5 \dddot{A}_5 \text{ oder } Fl_6 Si_2 + \dddot{Si}_3 \dddot{A}_7$$

$$\text{oder } Fl_6 Si_2 \dddot{A} + \dddot{Si}_3 \dddot{Al}_6.$$

Das Resultat der Analysen in Procenten ist:

	berechnet:	bras. Topas:	amer. Top.:	Brodb. Top.:
$\dddot{A}_2$	= 54,92	54,88 54,67	55,96	55,16
$\dddot{Si}$	= 35,27		35,39	35,66
Fl	= 17,14	16,50 17,33	16,86 17,35	18,00.

Die Mittelzahlen aus diesen Versuchen sind:

$\dddot{A}_2$ = 55,14
$\dddot{Si}$ = 35,52
Fl = 17,21.

Der Topas ist, wie bekannt, holoprismatisch, mit einem Durchgange senkrecht auf der Axe. Der *Pyknit* dagegen hat einen Durchgang, welcher die Axe der prismatischen Absonderungen unter schiefen Winkeln schneidet und deswegen wahrscheinlich hemiprismatisch ist. Seine Zusammensetzung ist auch etwas verschieden von der des eigentlichen Topases.

Kiesel, Fluor und Aluminium verhalten sich wie 5 : 6 : 6, und das Resultat der Analyse ist folgendes:

	berechnet:	gefunden:
$\dddot{A}_2$	51,09	51,25
$\dddot{Si}$	38,27	39,04
Fl	18,59	18,48
	107,95	108,77.

Der bedeutende Ueberschuss bei der Analyse rührt von dem Sauerstoffe her, welcher während der Analyse statt des

abgeschiedenen Fluors aufgenommen wird. Die eigentliche Formel ist:

$$\mathrm{Fl_6\,A_2 + \dddot{Si}_5\,\dddot{A}_4} \text{ oder } \mathrm{F_6\,Si_2 + \dddot{Si}_3\,\dddot{A}_6}.$$

LIV.

Ueber die Zusammensetzung des Wolframs.

Von

EBELMEN.

(*Annales de chim. et de phys. Août 1843. p. 505.*)

Man hat bis auf die letzte Zeit das Wolfram als eine Verbindung von Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul betrachtet. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung hat der Graf von Schaffgotsch angekündigt, dass dieses Mineral Wolframoxyd und nicht Wolframsäure enthalte. Er hat diese Folgerung aus den Resultaten seiner Analysen abgeleitet, welche ihm alle einen Gewichtsüberschuss von 5 bis 6 Procent gaben, wenn er das Wolfram als Wolframsäure bestimmte. Wöhler war seinerseits zu demselben Schlusse gekommen, wobei er sich auf die Resultate der Einwirkung des Chlors auf das Wolfram stützte. Man erhält auf diese Weise ein Sublimat von Wolframchlorid, und da die Wolframsäure durch das Chlor nicht verändert wird, so schloss Wöhler daraus, dass das Wolfram Wolframsäure enthalte, welches sich bei dieser Reaction in Wolframsäure und in Wolframchlorid umwandle.

Ein leicht auszuführender Versuch schien mir die Frage entscheiden zu können. Das Wolfram lässt sich durch siedende Chlorwasserstoffsäure angreifen und hinterlässt einen leicht erkennbaren Rückstand von Wolframsäure. Wenn dieses Mineral wirklich Wolframsäure enthält, so muss das Angreifen unter Wasserstoffentwickelung erfolgen. Indem ich nun aber zu diesem Versuche mich einer Säure bediente, die kein freies Chlor mehr enthielt, so konnte ich nicht die geringste Spur von Wasserstoffgas sammeln. Das Wolfram wurde, wie gewöhnlich, angegriffen, indem es einen gelben Absatz von Wolfram-

säure zurückliess. Die Flüssigkeit enthielt das Eisen ganz als Oxydul.

In Folge dieses Versuches, der mir sehr schlagend zu sein schien, wiederholte ich die Analyse des Wolframs. Ich untersuchte zwei Varietäten dieses Minerals. Die eine war aus den Umgebungen von Limoges, die andere von Zinwald. Nachdem ich es sorgfältig zerrieben hatte, liess ich es in einem Ballon mit langem Halse von siedender Chlorwasserstoffsäure angreifen, welche ich mehrmals erneuerte, bis der Rückstand eine schöne gelbe Farbe annahm. Ich filtrirte und wusch den Absatz mit siedendem Wasser. Diese Waschung muss lange fortgesetzt werden, um die letzten Spuren von Chloreisen und Chlormangan zu entziehen, welche die Wolframsäure sehr fest zurückhält. Die auf dem Filter zurückgebliebene Wolframsäure wurde mehrmals mit Ammoniak gewaschen, welches als Rückstand nicht angegriffenes Wolfram zurückliess, das von der ganzen Summe abgezogen wurde. Bei keinem meiner Versuche konnte ich das Wolfram mit Chlorwasserstoffsäure vollständig angreifen. Selbst wenn der Absatz gelb und sehr rein schien, blieben immer 4 bis 5 Procent nicht angegriffenes Wolfram zurück, welches übrigens keine Veränderung erlitten hatte. Die ammoniakalische Lösung wurde bis zur Trockne in einer Platinschale abgedampft, nachher geröstet, was Wolframsäure gab. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Oxyde wurde fast bis zur Trockne abgedampft, um den Säureüberschuss zu vertreiben. Es schied sich eine geringe Menge von Wolframsäure ab, welche filtrirt und hernach mit Ammoniak behandelt wurde, um sie in der Hauptflüssigkeit zu vereinigen.

Die Auflösung der Oxyde wurde mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffammoniak gefällt. Der aus Schwefeleisen und Schwefelmangan bestehende Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst, und die Oxyde wurden durch das bekannte Verfahren abgeschieden, nämlich durch bernsteinsaures Ammoniak. Das Mangan wurde als Oxydul bestimmt. Die Flüssigkeit, aus der der Niederschlag durch Schwefelwasserstoffammoniak erhalten worden war, wurde bis zur Trockne abgedampft und gab beim Glühen einen Rückstand, in dem man nur unwägbare Spuren von Wolframsäure fand. Das Wolfram von Limoges lässt eine sehr beträchtliche Menge

chwefelsaurer Magnesia zurück. Das Zinwalder Wol- giebt, wenn es auf dieselbe Weise behandelt wird, einen itand von schwefelsaurem Kalk, ohne Magnesia. Die An- heit dieser beiden Basen in dem Wolfram ist noch nicht kt worden. Ich habe die durch das eben angegebene ren erhaltenen Resultate dadurch bestätigt, dass ich das am mit seinem dreifachen Gewichte von kohlensaurem schmolz und die geschmolzene Masse in siedendem r auflöste. Ich sah auf diese Weise, dass mit den Oxy- nmer eine geringe Menge von Natron zurückbleibt, wel- lurch Waschungen nicht entfernt werden konnte.

'olgendes sind die Resultate der Analysen:

Wolfram aus den Umgebungen von Limoges (Bruchstücke).

	I.	II.	III.	IV.	V.	Kohlensaures Natron.	Mittel.	Sauerstoff.
Wolframsäure	75,69	76,36	76,30	76,44	76,30	—	76,30	15,415
Eisenoxydul	19,05	—	19,12	19,49	—	19,10	19,19	4,369
Manganoxydul	4,61	—	4,53	4,32	—	4,49	4,48	1,005
Magnesia	—	0,75	0,83	0,81	—	0,80	0,80	0,310
							100,67.	

(Sauerstoff von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesia zusammen: 5,64)

Zinwalder Wolfram (Stücke eines grossen Krystalles).

	I. Mit Chlorwasserstoffsäure.	II. Mit kohlensaurem Natron.	Mittel.	Sauerstoff.	
Wolframsäure	75,99	—	75,99	15,356	
Eisenoxydul	9,45	9,78	9,62	2,190	5,466
Manganoxydul	14,07	13,85	13,96	3,131	
Kalk	0,51	0,40	0,48	0,135	
			100,05.		

Diese beiden Reihen von Analysen zeigen nur einen sehr geringen Gewichtsüberschuss. Dieses Resultat bestätigt das, welches ich aus der Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf dieses Mineral abgeleitet hatte.

Das von Wöhler erhaltene Resultat beim Erhitzen des Wolframs in einem Chlorstrome kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Wolframsäure dem Eisenoxydul und Manganoxydul einen Theil ihres Sauerstoffes abtritt und sich alsdann in Gegenwart von Chlor wie Wolframoxyd verhält.

Die beiden Mineralien bieten einen geringen Ueberschuss an Basis in Bezug auf die Wolframsäure dar. Man kann sie indessen nur als neutrales Salz betrachten, dessen Formel wäre:

$$W O_3 (Fe O, Mn O, Ca O, Mg O).$$

Da alle mit der Wolframsäure verbundenen Basen isomorph sind und, wenn sie sich in verschiedenen Verhältnissen in dem Wolfram befinden, gleichfalls isomorphe Mineralien geben, so glaube ich nicht, dass man verschiedene Formeln für die an verschiedenen Orten gefundenen Wolframarten annehmen dürfe, indem man sich darauf stützt, dass die Basen darin fast in Atomenverhältnissen vorkommen. Wenn man daher Doppelsalze annimmt, so würde das Wolfram durch die Formel dargestellt:

$$3 W O_3 Fe O + (Mn O, Mg O) W O_3,$$

das Zinwalder durch die Formel:

$$2 W O_3 Fe O + 3 (Mn O, Ca O) W O_3.$$

Ich bemerke zugleich hier, dass der natürliche wolframsaure Kalk, dessen Formel $WO_3 Ca O$ ist, nicht nach demselben Systeme, wie das Wolfram krystallisirt. Diess ist ein neues Beispiel von Dimorphismus.

LV.

Ueber die chemische Constitution des Wolframs.

Von

MARGUERITTE.

(Auszug aus einer Abhandlung über das Wolframmetall.)

(*Compt. rend. T. XVII. Nr. 15. 16. Oct. 1843.*)

Mehrere Analysen sind angestellt worden in der Absicht, e Zusammensetzung des Wolframs zu bestimmen. Alle Cheiker stimmen überein hinsichtlich der Natur der in diesem Miral enthaltenen Elemente, aber man ist nicht einig über den Grad r Oxydation, in welcher sich das Wolframmetall befindet.

Folgende verschiedene Ansichten sind über diesen Gegennd aufgestellt worden:

Berzelius betrachtete das Wolfram als eine Verbindung r Wolframsäure mit Eisen- und Manganoxydul.

Schaffgotsch *), da er in seinen Analysen einen eberschuss erhielt, wenn er das Wolframmetall als Wolframüre bestimmte, hat hieraus geschlossen, dass dieses Metall Zustande des Oxyds vorhanden sein müsse **).

Wöhler hat daraus, dass er bei der Einwirkung von hlor auf das Wolfram ein Sublimat von Wolframchlorür erelt (ein Product, welches sich nicht bei Anwendung der olframsäure bildet), geschlossen, dass das Mineral Wolframyd enthielte im Zustande von wolframsaurem Wolframoxyd.

Ebelmen hat durch ganz neue Analysen die Frage zu unsten der erstern Meinung gelöst, das heisst, er betrachtet die nze Menge des Wolframs als in dem Zustande der Wolframure vorhanden.

Als ich die Analysen von Ebelmen nach der Methode, elche er befolgt hat, wiederholte, sah ich bei einem zuerst gestellten Versuche, dass das sorgfältig ausgewaschene Reduum, bei der Behandlung mit Ammoniak, eine blaue, sehr

*) Pogg. Ann. Bd. LII. 475.

**) Diese Resultate sind völlig im Widerspruche mit den genaueren nalysen von Berzelius.

deutliche Färbung annahm (welche schon Vauquelin beobachtete und die ich oft gesehen habe bei der Bereitung der Wolframsäure nach derselben Methode).

Das Auskochen mit Chlorwasserstoffsäure war in diesem Falle nicht hinlänglich lange fortgesetzt worden.

Bei einem zweiten Versuche, als das Auskochen so lange fortgesetzt worden war, bis das Residuum schön gelb geworden war, löste es sich vollständig auf, und es zeigte sich nur an einigen Puncten eine sehr hellblaue Färbung.

Ich habe mich nun veranlasst gefunden, die Ursache dieser Anomalie aufzusuchen.

Als ich die beiden angeführten Thatsachen beobachtete, dass man nämlich erhält:

Blaues Wolframoxyd, wenn die Auskochung von zu kurzer Dauer gewesen, und Wolframsäure, wenn sie lange Zeit hindurch fortgesetzt worden ist,

so habe ich daraus geschlossen:

1) dass die erste Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Wolfram demselben das Eisen und das Mangan entzieht und ein Oxyd isolirt, das ich als dasjenige betrachte, dessen Zusammensetzung Malaguti zu $WO_2 1/2$ angegeben hat und welches das blaue Oxyd des Wolfram ist;

2) dass durch eine weitere Einwirkung dieses Oxyd in Wolframsäure verwandelt wird.

Man kann keine andere Oxydation für möglich halten als die, welche auf Kosten der in der Auflösung enthaltenen Oxyde des Eisens und Mangans stattfindet, weil sich kein Wasserstoff entwickelt, wie es Ebelmen bewiesen hat, und ausserdem operirte ich bei abgeschlossener Luft.

Also, wenn man das Eisen und das Mangan im oxydulirten Zustande annimmt, so scheint es nicht möglich zu sein, dass die Wolframsäure sich in ihrer Gegenwart bilden könnte.

Aber die folgenden Versuche beweisen, dass das Eisen im Zustande des Oxyds vorhanden ist, und man wird sehen, bei der Untersuchung über die Formel des Minerals, dass es in einem solchen Verhältnisse zugegen ist, dass es das mit ihm verbundene blaue Wolframoxyd in Wolframsäure zu verwandeln im Stande ist.

Von dem Wolfram in seinem Verhältnisse zum Eisen.

Wenn ich in der Kälte das in das feinste Pulver verwandelte Wolfram in einem verschlossenen Ballon mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandele, indem ich die Masse eine Zeitlang mit einander umschüttele und dann die Flüssigkeit filtrire, so erkenne ich alle Eigenschaften der Eisenoxydsalze.

Auf der andern Seite, wenn ich das Mineral lange Zeit mit Chlorwasserstoffsäure auskoche, so sind alle Charaktere der Eisenoxydsalze verschwunden und dafür sind die der Oxydulsalze eingetreten.

Die erste Phase bei der Operation besteht also darin, das Wolfram und das Eisen in demjenigen Zustande der Oxydation zu erhalten, in welchem sie in dem Mineral präexistiren.

Die zweite Phase besteht darin, das Eisenchlorid auf das blaue Oxyd einwirken zu lassen, um es in Wolframsäure zu verwandeln.

Mehrere andere Versuche bestätigen diese letztere Thatsache.

Wenn man entweder das braune oder das blaue Wolframoxyd (beide auf nassem Wege bereitet) mit Eisenoxyd in Berührung bringt und mit Chlorwasserstoffsäure kochen lässt, so wird alles Eisen in Eisenoxydul verwandelt und das Wolframoxyd in demselben Verhältnisse in Wolframsäure.

Das blaue, auf nassem Wege bereitete Oxyd, wenn es selbst nur in der Kälte mit Eisenchlorid in Berührung gebracht wird, wird augenblicklich zu Wolframsäure, indem das Chlorid in Eisenchlorür übergeht.

Die Wolframsäure wird übrigens weder in der Kälte noch in der Wärme durch Eisenchlorür reducirt, weil diess das letzte Resultat der Operation ist.

Es wurden zwei Quantitäten von Wolfram mit Chlorwasserstoffsäure behandelt:

Wenn man in dem einen Falle die Hitze unter dem Kochpuncte der Flüssigkeit hält und die Auflösungen von Eisen, welche sich nach und nach bilden, immer wieder entfernt und sie durch neue Quantitäten der Säure ersetzt; wenn man dagegen in dem andern Falle die Eisenauflösung in Berührung mit dem Minerale lässt, nachdem man beide mit einander zugleich hat kochen lassen: so ist das Residuum

in dem erstern Falle grünlich-braun; ausgewaschen und mit Ammoniak behandelt, nimmt es dann die blaue Färbung an; aber wenn man nach einer zweiten Auswaschung die Auflösungen von Eisen, welche man abgesondert hat, wieder zu demselben hinzufügt, so wird es gelb.

In dem zweiten Falle erhält man rein gelb gefärbte Wolframsäure, welche in Ammoniak gänzlich auflöslich ist.

Das blaue Oxyd zeigt sich auch, wenn man das Mineral anhaltend der mehrmaligen Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure bei einer gelinden Hitze unterwirft; das Residuum wird sehr merklich blau; wenn man es mehrmals mit ausgekochtem Wasser auswäscht, so sieht man blaue Flocken in der Flüssigkeit suspendirt, welche durch Salpetersäure augenblicklich gelb werden.

Ich will jetzt einen Versuch anführen, welcher zu gleicher Zeit als Analyse und Synthese des Minerals anzusehen ist und welcher zeigt, dass die Wolframsäure und das Eisenoxydul bei ihrer Berührung kein wolframsaures Eisenoxydul bilden können, sondern dass sie ein Gemenge des blauen Wolframoxyds und von Eisenoxyd geben. Ich läugne jedoch nicht absoluter Weise die Existenz dieses Salzes.

Wenn ich zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul Wolframsäurehydrat hinzufüge, und wenn ich diess Gemenge mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandle, so bildet sich ein grünlich-blaues Präcipitat von blauem Oxyd und von Eisenoxyd; denn die Hinzufügung von chlorsaurem Kali zu der alkalischen Flüssigkeit verändert schon in der Kälte das blaue Oxyd in Wolframsäure, welche sich in dem Ueberschusse von Ammoniak auflöst, und das Präcipitat vermindert sich am Volumen und entfärbt sich rasch, um das Eisenoxyd hervortreten zu lassen *).

---

*) Ich habe eine Verbindung erhalten von $WO_{2\frac{1}{2}}$ mit NH_3, von welcher ich nächstens die Zusammensetzung näher angeben werde; ihre Auflösung ist himmelblau gefärbt. Sie hat als Erkennungsmittel des blauen Wolframoxyds in diesem Falle gedient. Denn wenn man denselben Versuch auf eine andere Art macht, das heisst, wenn man das wolframsaure Ammoniak durch einen geringen Ueberschuss an Schwefelsäure zersetzt, und man die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzufügt, so ist, nachdem man durch einen Ueberschuss

Wenn man dieses Präcipitat von blauem Oxyd und Eisenoxyd mit einer Säure behandelt, so erhält man wiederum Wolframsäure und ein Eisenoxydulsalz.

Vauquelin hatte die blaue Farbe, welche die Wolframsäure durch die Behandlung mit Ammoniak oft annimmt, der Bildung eines sauren wolframsauren Eisensalzes zugeschrieben, während der vorhergehende Versuch beweist, dass dieselbe von der Reduction der Wolframsäure durch das Eisenoxydul herrührt; auch würde man nicht mit Sicherheit auf die Existenz des blauen Oxyds in dem Minerale schliessen können, wenn man es nur durch das Verhalten zum Ammoniak nachwiese.

Die vorhergehenden Versuche scheinen mir in Uebereinstimmung zu sein mit denjenigen, welche das Mineral betreffen; wenn man annähme, dass in der natürlichen Verbindung des Wolframs Wolframsäure und Eisenoxydul vorhanden wären, so sieht man ein, dass sich nicht eine wolframsaure Eisenverbindung hätte bilden können, sondern blaues Oxyd und Eisenoxyd, welche, wenn man das Mineral mit einer Säure behandelt, Wolframsäure und Eisenoxydulsalz geben.

Wolfram in seinem Verhalten zu dem Mangan.

Wenn man das blaue Oxyd mit Manganhyperoxyd in Berührung bringt und dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure, wie man sie zur Zersetzung des Minerals anwendet, hinzugiesst, so bildet sich augenblicklich Wolframsäure.

Dieselbe Reaction findet statt bei Anwendung des intermediären Manganoxyds.

Immer, wenn man das schwefelsaure Mangan in eine alkalische Auflösung von wolframsaurem Ammoniak giesst, bildet sich ein Niederschlag von weissem und beständigem wolframsaurem Manganoxydul, und es findet keine Zersetzung statt, wie man sie bei dem schwefelsauren Eisenoxydul in dem entsprechenden Versuche beobachtet hat.

Diese Versuche, obgleich sie nicht so überzeugend sind als diejenigen, welche sich auf das Eisen beziehen, weil der

---

von Ammoniak präcipitirt hat, die filtrirte Flüssigkeit blau; dann entfärbt sie sich schnell in Berührung mit der Luft, um wolframsaures Ammoniak zu bilden.

letztere die Möglichkeit der Existenz des wolframsauren Manganoxyduls zulässt und es nicht möglich ist, das Manganoxyd in einer Auflösung nachzuweisen, widersprechen jedoch auch nicht der Annahme, dass in dem Minerale diese Elemente auf analoge Weise oxydirt vorhanden sind, und dass dann das blaue Oxyd unter dem Einflusse einer Säure die intermediäre Oxydationsstufe des Mangans reducirt, um sich in Wolframsäure zu verwandeln.

Aber man kann noch auf eine einleuchtendere Weise bestimmen, ob das Mangan in dem Zustande des blauen Oxyds W_2O_5 und als Manganoxyd Mn_2O_3, oder als wolframsaures Manganoxydul zugegen ist.

Die Analysen von Berzelius, Vauquelin und Ebelmen, an deren Genauigkeit man nicht zweifeln kann, lassen folgende drei äquivalente Formeln zu:

$$\text{I. } 3WO_3FeO, MnO\,WO_3,$$

$$\text{II. } 3W_2O_5Fe_2O_3, MnO\,WO_3,$$

$$\text{III. } 4(W_2O_5)3(Fe_2O_3), Mn_2O_3.$$

Die Versuche, welche das Wolfram in dem Zustande des blauen Oxyds und das Eisen als Oxyd nachweisen, erlauben nicht mehr folgendes Glied:

$$3WO_3FeO$$

in der ersten Formel beizubehalten.

Es bleiben also die beiden anderen Formeln als zulässig übrig. Man sieht übrigens, dass das Eisenoxyd in einem solchen Verhältnisse vorhanden ist, dass es durch eine einfache Umstellung des Sauerstoffes das blaue Oxyd in Wolframsäure verwandeln kann.

Das Wolfram von la Haute-Vienne, welchem Ebelmen die Formel giebt:

$$3WO_3FeO, MnO\,WO_3,$$

liesse sich auch durch die gleichbedeutende Formel darstellen:

$$4W_2O_5FeO, 3Fe_2O_3, Mn_2O_3;$$

das Wolfram von Zinwald:

$$2WO_3FeO, 3MnO\,WO_3,$$

würde werden:

$$5(W_2O_5)2(Fe_2O_3)6Mn_2O_3.$$

an könnte sich dann erklären, wie das Eisen und das Mangan in dem Wolfram in verschiedenen Verhältnissen vor-

kommen könnten, da alle Varietäten dieses Minerals zu der einzigen Formel

$$W_2 O_5 R_2 O_3$$

führten, in welcher R Eisen oder Mangan vorstellt, oder auch ein Gemenge dieser beiden isomorphen Metalle in verschiedenen Verhältnissen, in derselben Art, wie die Formel

$$MO SO_3, 3 R_2 O_3 (SO)_3 24 H_2 O$$

die zahlreichen Arten von Alaunen darstellt, welche man jetzt kennt.

Schon hat man vorgeschlagen, den Chromeisenstein, welcher isomorph ist mit dem Magneteisenstein $Fe O Fe_2 O_3$, als zusammengesetzt = $Fe O Cr_2 O_3$ zu betrachten; man wird sich dann auch erklären, weswegen die Mengen des Eisens und des Chroms in diesem letztern Minerale variiren können, indem man ihm die Formel

$$Fe O R_2 O_3$$

giebt, in welcher R zu gleicher Zeit Eisen und Chrom vorstellt oder vorstellen kann.

Mit einem Worte, es ist jetzt leicht, sich die Ursachen der verschiedenen Meinungen klar zu machen, welche über die chemische Constitution des Wolframs aufgestellt worden sind.

Die Meinung von Wöhler, dass das Wolfram in dem Zustande des wolframsauren Wolframoxyds vorhanden sei, kann beibehalten werden, weil $W_2 O_5$ auch als $WO_3 WO_2$ sich darstellen lässt und man nicht mehr dagegen einwenden kann, dass das Chlorür, welches er erhalten hat, nur sich dadurch bildet, dass die Wolframsäure einen Theil ihres Sauerstoffes an das Eisenoxydul abgäbe, da das Eisen als Oxyd und das Wolfram im Zustande des blauen Oxyds zugegen ist (es ist wahrscheinlich, dass diess Chlorür dem $WO_2 \frac{1}{2}$ entspricht).

Als Resultate der angestellten Versuche ergeben sich also:

1) dass das Wolframmetall in dem Wolfram in dem Zustande des blauen Wolframoxyds vorhanden ist;

2) dass das Eisen, anstatt als Oxydul, als Oxyd in dem Minerale präexistirt;

3) dass man die Wolframsäure und das Eisenoxydul nur in Folge der angewandten analytischen Methoden erhalten hat, und dass diese beiden Körper sich ferner gegenseitig beim Verlaufe der Analyse erzeugen;

4) dass nur die folgenden beiden Formeln mit den Erfahrungen und Versuchen übereinstimmen:

$$3W_2O_5Fe_2O_3, MnOWO_3$$

und

$$4W_2O_5\,3Fe_2O_3, M_2O_3,$$

von welchen die letztere sich auch so ausdrücken lässt:

$$W_2O_5R_2O_3.$$

Die so verschiedenen Meinungen, welche man über das Wolfram aufgestellt hat und die auf genauen Analysen beruhen, müssen nothwendig Bedenklichkeiten erregen über die Art und Weise, welche Formeln man gewissen Mineralien geben soll, und haben mich aufgefordert, die Umstände zu untersuchen, unter welchen ähnliche Uebertragungen und Umsetzungen der Elemente aus den analytischen Resultaten haben abgeleitet werden können.

LVI.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Pechblende.

Von

EBELMEN.

(Ann. de chim. et de phys. Août 1843. p. 498.)

Das unter dem Namen Pechblende bekannte Mineral kommt bekanntlich in amorphen Massen von muscheligem Bruche und einem glänzenden Schwarz vor, die dem Wesen nach aus einem Uranoxyde bestehen. Man hat bis jetzt dieses Oxyd als identisch mit dem olivengrünen Uranoxyde betrachtet, welches man vor den darüber bekannt gemachten Abhandlungen Péligot's Uranoxydul nannte. Es ist aber zu bemerken, dass selbst sehr fein gepulverte Pechblende ihre dunkelschwarze Farbe beibehält. Ausserdem habe ich die Bemerkung gemacht, dass sie beim Erhitzen in einem Strome von Stickstoff, um ihr die darin enthaltene geringe Menge von Wasser zu entziehen, ihre schwarze Farbe beibehält, während sie sogleich olivengrün wird, wenn man sie bei Luftzutritt bis zum Rothglühen erhitzt. Man kann daraus schliessen, dass das Oxyd der Pechblende nicht mit dem olivengrünen Oxyde der Laboratorien identisch ist.

Ich habe bei dieser Arbeit mich bemüht, die wahre Natur dieses Oxyds kennen zu lernen. Diese Untersuchung bietet einige Schwierigkeit dar, wegen der immer sehr complicirten Zusammensetzung der Pechblende. Auch die Exemplare, deren Gefüge gleichartig erscheint, enthalten beträchtliche Mengen von fremdartigen Substanzen. Das von mir untersuchte Mineral kam von den Gruben von Joachimsthal in Böhmen her. Es findet sich daselbst mitten in einem röthlichen blätterigen Kalkstein. Die gröblich gestossene Substanz wurde sorgfältig ausgesucht, und es wurden nur mit einer guten Loupe untersuchte Stücke der Analyse unterworfen.

Qualitative Versuche.

Chlorwasserstoffsäure erzeugt mit der Pechblende eine Entwickelung von Kohlensäure, nachher Schwefelwasserstoff, und löst sie fast ganz auf, indem sie als Rückstand nur gallertartige, in Kali völlig lösliche Kieselerde zurücklässt. In der filtrirten Flüssigkeit wurde durch die gewöhnlichen Verfahrungsarten die Anwesenheit des Bleies, des Eisens, des Mangans, des Kalkes, der Magnesia und einer geringen Menge von Natron erkannt. Wird die Pechblende in einem Strome trocknen Chlors erhitzt, so giebt sie nur Chlorschwefel, und man findet in der Flüssigkeit, in die man den Chlorstrom leitet, keine Spur von Arsenik oder Antimon. Die von dem Chlor angegriffene Pechblende ist zum Theil in Wasser löslich und lässt einen gelben Rückstand von uransaurem Kalke mit uransaurer Magnesia. Diese Reaction, so wie die Resultate von dem Angreifen des Minerals durch Chlorwasserstoffsäure, beweisen, dass es kein Antimon, Arsenik, noch Wismuth enthält. Ich habe darin eben so wenig Spuren von Kupfer oder Zink gefunden.

Analyse.

Um die Pechblende zu analysiren, behandelte ich sie mit Salpetersäure. Die Kieselerde wurde durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne abgeschieden. Sie wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und filtrirt. Das Blei wurde durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und als schwefelsaures Salz bestimmt. Die von dem Blei befreite Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt, welches das Uran, das

Eisen und das Mangan fällt. Ich werde sogleich das Verfahren angeben, das ich anwandte, um das Gemenge dieser drei Körper zu analysiren. Die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällte und nachher gekochte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak behandelt und der Kalk als schwefelsaures Salz bestimmt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt, um die Ammoniaksalze auszutreiben, nachher mit Schwefelsäure behandelt, um schwefelsaure Salze zu erhalten, die gewogen wurden. Das Alkali wurde von der Magnesia durch essigsauren Baryt abgeschieden, wobei das bekannte Verfahren befolgt wurde.

Der Schwefel wurde bei einem besondern Versuche bestimmt, und ich fand, dass sein Gewicht genau dem des Bleies proportional war.

Die Kohlensäure wurde bestimmt durch Angreifen der Pechblende mit Salpetersäure in einer kleinen Flasche, die mit einer Entwickelungsröhre und einer trichterförmigen Röhre, um die Säure hineinzugiessen, versehen war. Die Gase gingen durch eine Auflösung von Baryt, die in einem Kugelapparate enthalten war. Die Kohlensäure wurde von dem erhaltenen kohlensauren Baryt abgezogen.

Das Wasser entwickelt sich beim ersten Auftreten der Wärme, und ich erhielt es beim Erhitzen der Pechblende in einem Strome trockner und durch Kupfer ihres Sauerstoffes beraubter Luft, und dadurch, dass ich das sich entwickelnde Wasser über Chlorcalcium sammelte. Dieses Wasser enthält keine Spur von bituminösen Substanzen. Die Pechblende bleibt schwarz.

Abscheidung des Urans von dem Eisen und dem Mangan.

Die Auflösung des kohlensauren Uranoxyds im kohlensauren Ammoniak wird durch Zusetzen von Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht getrübt, und diese Thatsache, welche noch nicht erwähnt worden ist, gestattet die Abscheidung des Urans von mehreren, zum Theil in kohlensaurem Ammoniak löslichen Metalloxyden, wie z. B. von dem Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Zinkoxyde, welche das Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig aus dieser Auflösung fällt. Die Abscheidung des Urans von den eben erwähnten Metalloxyden, welche als eine Schwierigkeit der Analyse betrachtet worden war, wird durch dieses Verfahren sehr einfach.

Da in dem vorliegenden besondern Falle das Eisen, das Mangan und das Uran durch Schwefelwasserstoff gefällt worden waren, so wurden sie in verdünntem Königswasser wieder aufgelöst und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, welches Eisenoxyd zurückliess, gemengt mit einer gewissen Menge von Mangan. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff-Ammoniak zugesetzt, welches ein wenig Schwefelmangan abschied; nachher wurde sie bis zur völligen Entfärbung gekocht. Der erhaltene Niederschlag ist grünlich, in Folge einer partiellen Reduction des Uranoxyds durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Er wurde filtrirt und das Uran durch Glühen als grünes Oxyd bestimmt.

Eisen und Mangan wurden durch das bernsteinsaure Ammoniak abgeschieden.

Ich erhielt folgende Resultate, wobei das Uran als olivengrünes Oxyd bestimmt wurde:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Wasser	—	—	—	—	1,85	1,85
Kohlensäure	—	3,35	3,30	—	—	3,32
Kieselerde	3,67	3,41	3,50	3,36	—	3,48
Schwefel	—	0,60	—	—	—	0,60
Blei	4,23	—	4,23	4,19	—	4,22
Kalk	—	—	5,34	5,14	—	5,24
Magnesia	—	—	1,91	2,24	—	2,07
Natron	—	—	0,25	—	—	0,25
Eisenoxydul	—	—	3,00	3,20	—	3,10
Manganoxydul	—	—	0,77	0,87	—	0,82
grünes Uranoxyd	—	—	75,79	76,10	—	75,94
						100,89.

Um die Oxydationsstufe des Urans in der Pechblende zu bestimmen, suchte ich die Menge des Sauerstoffes auf, welche das Mineral absorbirt, wenn alle in demselben enthaltenen Körper auf die höchste Stufe der Oxydation gebracht werden sollen. Um diesen Zweck zu erreichen, befolgte ich das allgemeine Verfahren, das ich vor einigen Jahren angegeben habe und welches darin besteht, dass ich die zu untersuchende Substanz mit einer bekannten Gewichtsmenge von Mangansuperoxyd mengte und das Gemenge mit reiner Chlorwasserstoffsäure

behandelte *). Man leitet das Chlor in eine Auflösung von schwefliger Säure und vergleicht die Menge des mit derselben gebildeten schwefelsauren Baryts mit der, welche das Mangansuperoxyd, wenn es allein angewandt worden wäre, gegeben hätte. Der Unterschied entspricht der während der Auflösung der zu untersuchenden Substanz absorbirten Sauerstoffmenge. Ich habe (*Ann. des Mines, T. XVI. p. 590*) Vorsichtsmaassregeln angegeben, um mit wünschenswerther Genauigkeit die Operation vorzunehmen. Anstatt aber mich des Mangansuperoxyds zu bedienen, habe ich lieber das geschmolzene doppelt-chromsaure Kali angewandt. Folgendes sind sechs Versuche, welche durch blosse Anwendung des doppelt-chromsauren Kali's angestellt wurden:

Gewicht des chromsauren Kali's.	Schwefelsaurer Baryt.	Schwefelsaurer Baryt auf 1 Gr.	Von 1 Gr. doppelt-chromsauren Kali's abgetretener Sauerstoff.
Gr.		Gr.	
0,942	2,320	2,463	0,1694
0,968	2,378	2,457	0,1690
1,582	2,852	2,435	0,1675
1,350	3,3165	2,457	0,1690
1,339	3,302	2,465	0,1696
1,197	2,936	2,453	0,1687
	Mittel	2,455	0,1689.

Die bei den sechs Versuchen erhaltenen Resultate stimmen sehr gut mit einander überein. Die durch die Gewichtsmengen des schwefelsauren Baryts angegebenen Sauerstoffmengen bleiben immer den angewandten Gewichtsmengen des doppelt-chromsauren Kali's proportional, und diess reicht für uns hin, um uns von der Genauigkeit des Verfahrens zu überzeugen. Die von 1 Gr. doppelt-chromsauren Kali's abgegebene Sauerstoffmenge ist etwas stärker als die aus der für dieses Salz angenommenen Zusammensetzung abgeleitete, welche 0,1583 Gr. betragen würde. Dieser Unterschied zwischen den

*) Es ist besonders wichtig, dass die Säure kein freies Chlor enthält. Um sich davon zu überzeugen, kocht man sie so lange, bis sie den Stärkekleister, zu dem einige Tropfen Jodkalium zugesetzt worden waren, nicht mehr blau macht.

Resultaten des Versuches und denen der Berechnung kann von mehreren Ursachen abhängen, besonders von der Anwesenheit einer geringen Menge von Natron in dem angewandten Salze.

Um die Pechblende nach diesem Verfahren zu untersuchen, mengte ich:

Pechblende	1,3965 Gr.
doppelt-chromsaures Kali	1,3790 -.

Ich erhielt:

schwefelsauren Baryt	2,561 Gr.
1,379 Gr. allein hätten gegeben	3,385 -
Unterschied	0,824 -
auf 1 Gr. Pechblende	0,590 -,

was einer Absorption von Sauerstoff gleich 0,0406 Gr. entspricht.

Zweiter Versuch.

Pechblende	1,254 Gr.	
doppelt-chromsaures Kali	1,334 -,	welche 3,285 Gr. schwefelsauren Baryt geben sollten,
schwefelsaurer Baryt	2,550 -	
Unterschied	0,735 -	
auf 1 Gr. Pechblende	0,586 -	
absorbirter Sauerstoff	0,0403 -.	

Mittel der beiden Versuche: absorbirter Sauerstoff auf 100 Th. Pechblende 4,045.

Oder nach der weiter oben gefundenen Zusammensetzung:

4,82 Gr. Schwefelblei haben, um sich in schwefelsaures Bleioxyd umzuwandeln, aufgenommen	1,28 Sauerstoff
3,10 Gr. Eisenoxydul haben, um sich in Eisenoxyd umzuwandeln, aufgenommen	0,34 —
Summa	1,62.

Die von dem Uranoxydul, um sich in Uranoxyd umzuwandeln, aufgenommene Sauerstoffmenge betrug daher blos 2,425 Gr.

Wenn die Pechblende grünes Oxyd enthielte, so würde sie, um sich in Uranoxyd umzuwandeln, nur 1,448 Gr. Sauerstoff absorbirt haben. Wenn das Oxyd der Pechblende Oxydul (das ehemalige Uran) wäre, so hätte die absorbirte Sauerstoffmenge 4,329 Gr. betragen müssen. Die Menge des durch Versuch bestimmten Sauerstoffes nähert sich sehr der, welche einem zusammengesetzten Oxyde von der Formel entsprechen würde:

$$U_2O_3 + 2UO,$$

welches 2,165 Gr. Sauerstoff absorbirt haben würde. Das Oxyd $U_2O_3 + 3UO$ würde 2,896 Gr. Sauerstoff absorbirt haben.

Es ist ziemlich schwierig, zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden. Wenn das Eisen, welches ich als Eisenoxydul angenommen habe, sich in der Pechblende als Eisenoxyd befände, so würde die von dem Uranoxyde absorbirte Sauerstoffmenge 2,765 Gr. betragen, und seine Zusammensetzung würde folglich $U_2O_3 + 3UO$ sehr nahe kommen. Die Oxydationsstufe des Eisens lässt sich nicht genau bestimmen, weil die Substanz von Chlorwasserstoff unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff angegriffen wird, und sich folglich das Eisen immer als Oxydul in der Auflösung befindet. Die sehr genaue Bestimmung des Oxyds der Pechblende erfordert, dass man es mit Substanzen von einer nicht so complicirten Zusammensezzung zu thun habe, wie das von mir analysirte Mineral ist. Man müsste auch dieses Oxyd künstlich darstellen können.

Nimmt man $U_2O_3 + 2UO$ für die Zusammensetzung des Oxyds der Pechblende an, so leiten die Resultate der Analyse auf folgende Zahlen:

		Sauerstoff.	
schwarzes Uranoxyd	75,23		
Schwefelblei	4,82		
Kieselerde	3,48	1,809	
Kalk	5,24	1,472	
Magnesia	2,07	0,801	
Natron	0,25	0,062	3,240
Eisenoxydul	3,10	0,705	
Manganoxydul	0,82	0,200	
Kohlensäure	3,32	2,41	
Wasser	1,85	1,64	
	100,18.		

Die Kohlensäuremenge reicht nicht hin, um neutrale kohlensaure Salze mit allen anderen Basen als dem Uranoxyd zu bilden. Man muss annehmen, dass ein Theil der letztern mit der Kieselerde verbunden ist. Diese Annahme ist um so zulässlicher, als sich die Kieselerde nach dem Angreifen durch Chlorwasserstoffsäure gänzlich im gallertartigen Zustande befindet und sich völlig in Aetzkali auflöst. Zieht man von dem Sauerstoffe der Basen die Hälfte des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffes ab,

so ist der übrige Theil, 2,030 Gr., fast dem Sauerstoffe der Kieselerde gleich. In dem Silicate, welches die Pechblende enthält, würden die Kieselerde, die Basen und das Wasser dieselbe Menge von Sauerstoff enthalten und würden ein Mineral geben, das seiner Zusammensetzung nach dem von Dufresnoy kürzlich unter dem Namen Villarsit beschriebenen ähnlich ist. Ich bin aber weit davon entfernt, die Existenz dieses Minerals in der Pechblende als erwiesen zu betrachten.

LVII.

Chemische Untersuchung des Saftes einiger Pflanzen.

Von

LANGLOIS.

(Compt. rend. T. XVII. Nr. 11.)

Die Analyse, welche ich im vorigen Jahre von einer zukkerhaltigen Substanz machte, die auf den Blättern der Linden sich vorfindet, hat mich zu dem Glauben veranlasst, dass das Studium des Saftes dieses Baumes nicht ohne Interesse sein werde *). Während der Monate Februar und März, zu der Zeit, in welcher diese Flüssigkeit anfängt, sich in den Pflanzen zu zeigen, versuchte ich, aber vergebens, dieselbe von der Linde mir zu verschaffen, obgleich ich das von Biot angegebene Verfahren anwandte **). Ich glaubte daher, dass die Jahreszeit noch nicht hinlänglich vorgerückt sei, dass man warten und von Zeit zu Zeit neue Versuche machen müsste. Bei dem Weinstock war nicht derselbe Fall wie bei der Linde, der Saft fand sich in demselben in voller Thätigkeit; man konnte mit Leichtigkeit in passend eingerichteten Glasgefässen denselben ansammeln. Er war in solcher Menge zugegen, dass ich glaubte, ihn untersuchen zu müssen. Ich wusste indessen wohl, dass derselbe schon im Jahre 1831 von Régimbeau war studirt worden, aber ich wusste auch, dass dieser Chemiker

---

*) S. dieses Journ. B. XXIX. 444.

**) *Nouvelles Annales du Muséum d'hist. nat. T. II. p. 272.*

mehrere Resultate mitgetheilt hatte, für deren Genauigkeit er nicht einstehen wollte *). Neue Untersuchungen schienen mir deshalb nicht überflüssig zu sein.

Der Saft des Weinstockes.

Er wurde gesammelt während einiger Stunden am 30. März 1843 von einem Weinstock, welcher in dem botanischen Garten des Militärhospitals in Strassburg sich befindet.

Dieser Saft ist sehr flüssig, farb- und geruchlos; sein Geschmack ist schwach sauer, und sein specifisches Gewicht ein wenig höher als das des Wassers. Er röthet merklich die Lakmustinctur. Barytwasser bildet einen fast gänzlich in Salpetersäure auflöslichen Niederschlag; reines Kali und Ammoniak trüben ihn ein wenig; Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak erzeugen einen weissen Niederschlag; dieselbe Erscheinung wird bewirkt durch basisches oder neutrales essigsaures Bleioxyd, besonders durch das erstere. Nach der Concentration zeigt die Ueberchlorsäure die Gegenwart von Kali in demselben an. Durch die Einwirkung der Hitze in einem mit einer gebogenen Röhre, die sich unter einer Glocke mit Quecksilber öffnet, versehenen Ballon erhält man von 1 Kilogr. 10 Cubikcentimeter Kohlensäure.

3 Kilogr., bei einer gelinden Hitze abgedampft, geben ein Residuum, welches 7 Gr. wiegt. Während des Eindampfens setzen sich 0,45 Gr. eines weissen Pulvers ab, welches fast gänzlich aus weinsteinsaurem Kalke besteht und nur eine geringe Menge von phosphorsaurem Kalke enthält. Behandelt man den Rückstand mit Alkohol von 33 Grad, so löst derselbe einen Theil davon auf. Diese Flüssigkeit hinterliess, nach der Destillation, ein Residuum, auf welches ich absoluten Alkohol einwirken liess. Der durch diesen Alkohol nicht angegriffene Theil wurde in Wasser aufgelöst, und die Auflösung, nachdem sie concentrirt worden war, gab beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Ammoniak. Der absolute Alkohol wurde abdestillirt; es blieb in der Retorte eine geringe Menge einer Flüssigkeit zurück, welche die Lakmustinctur röthete und durch basisch-essigsaures Bleioxyd nicht gefällt wurde. Das kaustische Kali entwickelt aus derselben Am-

*) *Journ. de pharm. T. XVIII. p. 86.*

moniak; die concentrirte Schwefelsäure lässt in derselben keinen Geruch nach Essigsäure erkennen. Das salpetersaure Silberoxyd und die Ueberchlorsäure bilden darin Niederschläge. Man erhält von dieser Flüssigkeit nach ihrer gänzlichen Verbrennung in einem Platintiegel eine Asche, welche besteht aus kohlensaurem Kali, Chlorkalium und kohlensaurem Kalk; der absolute Alkohol hat also aus dem Safte Milchsäure, milchsaure Alkalien und Salmiak ausgezogen.

Der Theil der 7 Gr., auf welchen der Alkohol von 33° ohne Einwirkung war, wurde mit destillirtem Wasser behandelt, welches als Residuum 0,40 Gr. weinsteinsauren Kalk hinterliess. Die wässrige, filtrirte und darauf im Wasserbade concentrirte Auflösung setzte körnige Krystalle ab, welche ausschliesslich aus weinsteinsaurem Kalke bestanden.

Die schwach saure Mutterlauge wurde mittelst basisch-essigsauren Bleioxyds präcipitirt, in der Absicht, um auf die Gegenwart der Aepfelsäure zu prüfen. Das Präcipitat, nachdem es mit kaltem Wasser gut ausgewaschen war, löste sich durchaus nicht in kochendem Wasser auf, welches bewies, dass es kein äpfelsaures Bleioxyd enthielt. Man kann aus diesem Versuche schliessen, dass die Aepfelsäure nicht in dem Safte des Weinstockes zu existiren scheint.

Dieser Saft enthält freie Kohlensäure, weinsteinsauren Kalk, salpetersaures Kali, milchsaure Alkalien, Salmiak, schwefelsaures Kali und phosphorsauren Kalk. Von 1 Kilogr. dieser Flüssigkeit wird man ungefähr 10 Cubikcentimeter Kohlensäure, 1,25 Gr. weinsteinsauren Kalk, 0,02 Gr. salpetersaures Kali und geringe Quantitäten von den anderen Salzen erhalten.

Ich habe nicht, wie man sieht, saures weinsteinsaures Kali gefunden, welches Régimbeau angeführt hat, sondern ich habe salpetersaures Kali und milchsaure Alkalien gefunden, welche dieser Chemiker nicht bemerkt hat. Die beobachtete Differenz in unseren Resultaten beruht vielleicht auf der Beschaffenheit des Bodens, in welchem der Weinstock vegetirt. Ich habe es deswegen für nützlich gehalten, den Saft zu analysiren, welcher aus den im freien Felde angebauten Weinstöcken genommen ist. Zu der Zeit, wo ich diese zweite Analyse machen wollte, war es schon etwas zu spät, der Weinstock lieferte nur wenig Saft mehr; man war genöthigt, um nur eine

geringe Quantität zu sammeln, die Apparate mehrere Tage hindurch an den Weinstöcken hängen zu lassen. Dadurch gelang es mir jedoch nur 300 Gr. zu erhalten, welche die Weinreben lieferten, die auf dem kleinen Hügel, dem Oberhausberg, ungefähr 4 Kilometer von Strassburg entfernt, wachsen.

Dieser Saft war gegohren, trübe und enthielt eine flockige Masse suspendirt; er machte das geröthete Lakmuspapier wiederum blau. Kalkwasser bildete darin einen Niederschlag, der sich mit Brausen in Chlorwasserstoffsäure auflöste; er trübte sich auch durch salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd. In einer Retorte concentrirt, wurden die Producte der Destillation aufgesammelt. Der Ballon, welcher als Vorlage diente, enthielt eine Flüssigkeit, die in zwei Theile getheilt wurde; zu der einen wurde Barytwasser gesetzt, welches einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt erzeugte; die darüberstehende Flüssigkeit gab nach der Filtration und Verdampfung einen Rückstand von Baryt, ohne irgend eine Spur von Essigsäure; zu dem andern Theile fügte man ein wenig Chlorwasserstoffsäure, dann wurde die Masse bis zur Trockenheit abgedampft. Der Rückstand entwickelte bei der Mengung mit kaustischem Kali Ammoniak. Hieraus folgt, dass die destillirte Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak enthält, welchem sie ihre alkalischen Eigenschaften verdankt. Diess rührt bestimmt von der Zersetzung des vegetabilischen Albumins her, die beinahe bei allen Säften, die man analysirt hat, beobachtet worden ist.

Wenn man die Verdampfung der in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit fortsetzt, so erhält man eine salzartige Masse, von welcher Alkohol Salmiak, milchsaures Kali und milchsauren Kalk auflöst. Der in diesem Auflösungsmittel unlösliche Theil enthält kohlensauren Kalk, vermischt mit Spuren von kohlensaurem Kali, weinsteinsaurem Kalke und schwefelsaurem Kali. In diesem Safte hat die Gährung also den grössern Theil der weinsteinsauren Salze in kohlensaure verwandelt. Ich sage weinsteinsaure Salze, weil ich glaube, dass die Weinsteinsäure sich in denselben verbunden vorfindet, nicht allein mit dem Kalke, sondern auch mit dem Kali. Ich habe in dem letztern Safte nicht, wie in dem erstern, salpetersaures Kali entdecken können.

Nach meiner Analyse werden also die Hauptbestandtheile des Saftes des Weinstockes sein: weinsteinsaurer Kalk, freie

[Ko]hlensäure, Pflanzenalbumin und Kalisalze, deren Säuren wahr[sch]einlich veränderlich sind.

Der Saft des Nussbaumes.

Im Jahre 1833 hat Biot den Saft mehrerer Bäume unter[su]cht und namentlich den des Nussbaumes, in welchem er mit[te]lst der Circularpolarisation die Gegenwart des Rohrzuckers [e]rkannte. Dieser Saft, so wie alle von ihm untersuchten Baumsäfte, enthielt keine Kohlensäure. Vauquelin dagegen hatte diese Säure beinahe in allen Säften gefunden, welche Gegen[s]tand seiner Untersuchungen gewesen waren; dieses lässt Biot vermuthen, dass die von diesem vortrefflichen Chemiker unter[su]chten Säfte ohne Zweifel schon einen Anfang von Gährung erlitten hatten. Was mich betrifft, so habe ich auch freie Kohlensäure in dem Safte des Nussbaumes gefunden, kurze Zeit nachdem derselbe aus dem Baume gewonnen war; aber er enthielt keinen Zucker. Diese Resultate sind also sehr verschieden von denen, die Biot erhalten hat. Man muss also daraus schliessen, wenn meine Analysen genau sind, dass die chemische Constitution der Säfte bedeutend variiren kann, je nach den verschiedenen Epochen der Vegetation. Die Versuche mittelst der Circularpolarisation wurden im Anfange des Februars gemacht, die meinigen dagegen am Ende des Monats April.

Der Saft des Nussbaumes, dessen Zusammensetzung ich angeben will, war von dem Stamme des Baumes gesammelt worden, in welchem die Löcher mit Hülfe eines Bohrers nur wenig von der Erde entfernt angebracht worden waren. In diesen Löchern waren Glasröhren befestigt, die mit als Recipienten dienenden Ballons in Verbindung standen. Da der Saft reichlich abfloss, so genügten einige Stunden, um eine hinlängliche Quantität desselben sich zu verschaffen. Er ist farblos, durchsichtig und ohne Geruch. Er röthet schwach die Lakmustinctur. Sein specifisches Gewicht ist gleich 1,003. Er wird von Barytwasser präcipitirt; das Präcipitat löst sich beinahe gänzlich in Chlorwasserstoffsäure auf. Kalkwasser trübt ihn ebenfalls. Das salpetersaure Silberoxyd erzeugt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Die Ueberchlorsäure und das Sesquichlorür des Eisens sind ohne Einwirkung darauf. Die Oxalsäure, so wie die verschiedenen Verbindungen der

Essigsäure mit Bleioxyd, geben einen weissen Niederschlag. Durch Zusatz von Alkohol erhält man ein flockiges Präcipitat. Bis zum Glühen erhitzt, gab dieses Präcipitat ammoniakalische Dämpfe und hinterliess als Residuum kohlensauren und phosphorsauren Kalk.

Aus dem durch Gährung nicht veränderten Safte wurden, als er in einem passenden Ballon der Hitze ausgesetzt wurde, auf 1 Kilogramm 24 Cubikcentimeter Kohlensäure erhalten.

1500 Grammen desselben Saftes wurden in einer Retorte concentrirt, um auf diese Art die Producte der Destillation ansammeln zu können. Während der Concentration setzte sich ein weisses Pulver ab, welches aus Pflanzeneiweiss, aus kohlensaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalke bestand. Die Flüssigkeit, welche bei der Concentration übergeht, ist neutral; sie wird von essigsaurem Bleioxyd präcipitirt; Baryt, Kalk und Eisenchlorür zeigen keine Einwirkung. Salpetersaures Silberoxyd giebt ihr nach kurzer Zeit einen Stich in's Röthliche, ohne jedoch einen Niederschlag zu bilden. Die Substanz, welcher diese Erscheinung zugeschrieben werden muss, war in zu geringer Menge vorhanden, um gesammelt und untersucht werden zu können.

Der in der Retorte zurückgebliebene Theil des Saftes wurde abgedampft, bis er die Consistenz eines Extractes annahm. Dieses Extract, welches 7 Grammen wog, wurde in der Wärme mit Alkohol von 36° behandelt, welcher nach seiner Concentration und nach seinem Erkalten Krystalle von salpetersaurem Kali absetzte. Diese Flüssigkeit, völlig abgedampft, hinterliess einen Rückstand, aus welchem absoluter Alkohol mehrere Körper auflöste, von denen einer alle Eigenschaften der fetten Materien zeigte. Er war sehr auflöslich in Aether, weniger in Alkohol; er löste sich völlig auf in Kali, aus welcher Auflösung die Säuren ihn präcipitirten. Die geringe Menge desselben verhinderte mich, ihn besser zu untersuchen. Die Existenz eines fetten Körpers in dem Safte des Nussbaumes scheint mir merkwürdig genug zu sein, um diejenigen zu interessiren, welche sich mit der Pflanzenphysiologie beschäftigen. Ausser dieser Substanz hatte der Alkohol noch Salmiak, milchsaures Kali und milchsaures Ammoniak aufgelöst.

Der Theil, auf welchen der absolute Alkohol keine Einwirkung geäussert hatte, wurde wieder in Alkohol von 36° aufgelöst, welcher nach seiner Verdampfung Krystalle absetzte von salpetersaurem Kali, zwischen welchen man warzenförmige Krystalle bemerkte, ähnlich denjenigen des Traubenzuckers, aber leicht als Krystalle von milchsaurem Kalke zu erkennen. Das Extract des Saftes, welches zum grössten Theile seiner in Alkohol auflöslichen Stoffe beraubt war, wurde nun mit einer geringen Menge Wasser behandelt. Dieses hinterliess als Rückstand ein weisses Pulver, welches hauptsächlich aus äpfelsaurem Kalke und ein wenig schwefelsaurem Kalke bestand. Bei der Concentration liefert die wässrige Auflösung noch dieselben Salze, und man sieht an der Oberfläche eine den Fingern anklebende Haut sich bilden, welche die Hauptcharaktere der gummiartigen Körper darbietet.

Die bei der Verbrennung des Extractes des Saftes sich bildende Asche enthält Kali und Kalk, verbunden mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure.

Meine Untersuchungen beweisen also, dass der Saft des Nussbaumes enthält: freie Kohlensäure, Pflanzenalbumin, eine gummiartige Substanz, einen fetten Körper, milchsauren Kalk, milchsaures Ammoniak und milchsaures Kali, äpfelsauren Kalk, Salmiak, salpetersaures Kali, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk.

Der Saft der Linde.

Als ich bis zum Monate Juni diese Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise nicht hatte sammeln und mir verschaffen können, entschloss ich mich, das Cambium zu untersuchen, welches sich in den jungen Zweigen befindet. An der Oberfläche des Holzes untersucht, ist das Cambium schleimartig und farblos; es röthet merklich die Lakmustinctur. Um dasselbe zu erhalten, wurden die jungen Zweige der Linde abgeschält und unmittelbar nachher mit kaltem destillirtem Wasser abgewaschen. Die mittelst dieser Abwaschung gewonnene Flüssigkeit wurde durch Kalkwasser, basisch-essigsaures Bleioxyd und Alkohol präcipitirt. Der Einwirkung der Hitze Behufs ihrer Concentration ausgesetzt, bildet sich beim Kochen eine flockige Masse, welche die Eigenschaften des Pflanzenalbumins hat. Wenn man bis zur Trockenheit die Abdampfung fortsetzt, erhält man ein Extract, wel-

ches, mit Alkohol von 85 Centigraden behandelt, demselben eine Masse abgiebt, welche nach der Destillation einen Sirup mit einem sehr zuckerähnlichen Geschmacke bildet und Rohrzucker enthält. Dieser Sirup zeigt keine Einwirkung auf eine alkalische Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Hinzufügung einer geringen Menge von Traubenzucker ertheilt ihm die Fähigkeit, mit diesem Reagens schnell einen gelblichen Niederschlag von Kupferoxydulhydrat zu bilden. Dieser Versuch hat mir Gelegenheit gegeben, mich zu überzeugen, wie vortrefflich dieses Mittel ist, um Spuren von Traubenzucker in dem Rohrzucker zu erkennen. Ich würde diese Resultate auch mit Hülfe der Circularpolarisation controlirt haben, aber ich besitze noch nicht das für diese Art von Versuchen eingerichtete Instrument, welches Biot mit so grossem Erfolge angewandt hat. Der Alkohol hatte ausser dem Zucker sehr geringe Mengen von Salmiak und essigsaurem Kali aufgelöst. Der Theil des Extractes, welcher von dieser Flüssigkeit nicht war angegriffen worden, wurde in Wasser aufgelöst. Die Auflösung bedeckte sich bei der Concentration mit einer Haut, die stark den Fingern anklebte und die Charaktere gummiartiger Substanzen besass; indessen bildete sie durch die Verbindung mit Eisenchlorid keine gelatinöse Substanz und präcipitirte nicht die Auflösung des kieselsauren Kali's.

Die jungen abgeschälten Zweige, von welchen das kalte Wasser das Cambium entfernt hatte, wurden der Einwirkung des kochenden Wassers unterworfen. Das Decoct nahm, während des Kochens, eine weinrothe Farbe an. Es präcipitirte die Auflösung der Gallerte und wurde schwarz durch Zusatz der Eisenoxydulsalze. — Ein Theil wurde bis zur Trockenheit abgedampft; der Rückstand gab an kalten absoluten Alkohol ein wenig Gallussäure ab. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, hinterliess dieser Alkohol eine die Lakmustinctur röthende Flüssigkeit, welche durch Eisensalze schwarz gefärbt wurde und nicht auf die Auflösung der Gallerte einwirkte.

Kochender Alkohol von 36° zieht aus diesem Rückstande Rohrzucker aus, welchen man in der Form eines Sirups erhält, wenn man einen Theil der Flüssigkeit verdampft. Dieser Sirup, wenn er mittelst thierischer Kohle entfärbt ist, besitzt einen sehr angenehmen Geschmack; er enthält auch neben dem Zucker ein wenig Salmiak und essigsaures Kali. Der

nicht in dem Alkohol aufgelöste Theil gab an Wasser eine gummiartige Substanz ab, ähnlich derjenigen, welche in dem Cambium gefunden wurde.

Zu einem andern Theile des Decoctes fügte man Bierhefe hinzu; er fing bald an zu gähren. Nach 8 Tagen, als die Flüssigkeit kein Zeichen der Gährung mehr gab, wurde sie destillirt, und man fand verhältnissmässig viel Alkohol nach dem Gewichte der für diesen Versuch angewandten Zweige. Die Menge an Alkohol, welche man unter diesen Umständen erhält, wird dazu dienen können, den Reichthum an Zucker in dem Safte der Linde zu bestimmen.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass dieser Saft einen gährungsfähigen Zucker enthält, der seinen chemischen Eigenschaften nach dem Rohrzucker analog ist. Man findet ausserdem in demselben Pflanzenalbumin, eine gummiartige Substanz, mehrere Salze, unter welchen wir beobachtet haben Salmiak und essigsaures Kali. Ich zweifele nicht mehr daran, dass die sauren Eigenschaften des abwärts steigenden Saftes von der Gegenwart der Kohlensäure herrühren. Was die Gerbsäure und die Gallussäure betrifft, so sind sie nur in der Flüssigkeit angetroffen worden, welche bei der Einwirkung des kochenden Wassers auf die jungen, ihrer Rinde beraubten Zweige sich bildete.

Diese Analyse hatte überhaupt den Zweck, die Verhältnisse nachzuweisen, welche zwischen der Zusammensetzung des Saftes der Linde und derjenigen der zuckerhaltigen Substanz bestehen, welche ich im vorigen Jahre aus den Blättern dieses Baumes erhalten habe. Diese Substanz enthielt Traubenzucker und Mannit, welche sich nicht in dem Baumsafte vorfanden. Es folgt daraus, was ich schon angeführt habe, dass diese beiden, in dem Honigthau der Linde beobachteten Körper aus dem in dem Safte enthaltenen Rohrzucker sich bilden, und dass diese Umwandlung an der Oberfläche der Blätter statthat.

LVIII.
Bemerkung über die vorhergehende Abhandlung.

Von

B I O T.

(*Compt. rend. T. XVII. Nr. 18.*)

Die Versuche von Langlois über den Saft verschiedener Pflanzen erfordern von meiner Seite einige durchaus aus wissenschaftlichen Beweggründen entsprungene Bemerkungen. Langlois hat am *Ende des Aprils* den Saft des Nussbaumes gesammelt und, als er auf chemischem Wege ihn analysirte, keinen Zucker in demselben gefunden. Indem er nun der Beobachtungen Erwähnung thut, welche ich vor 10 Jahren über denselben Saft angestellt hatte und durch welche ich die Gegenwart des Rohrzuckers in demselben erkannte, welches andere Beobachter, wie ich glaube durch Concentration, schon lange vor mir nachgewiesen hatten, fährt Langlois mit folgenden Worten fort: „Wenn meine Analysen genau sind, so muss man daraus abnehmen, dass die chemische Constitution der Säfte in den verschiedenen Epochen der Vegetation bedeutend variiren.“ Erstlich ist diese Veränderung der Constitution in den verschiedenen Epochen des jährlichen Lebens ein Resultat, welches so natürlich übereinstimmt mit Allem, was uns die Pflanzenphysiologie lehrt, dass das Gegentheil sehr aussergewöhnlich sein würde; und dann, abgesehen von dieser Induction, habe ich diess in der That schon vor ziemlich langer Zeit nachgewiesen durch eine Menge von Versuchen über die Säfte verschiedener Bäume, so wie auch einiger krautartiger Pflanzen, sowohl einjähriger wie ausdauernder. Was den Nussbaum insbesondere betrifft, so habe ich aus demselben mit Hülfe meiner Apparate zuckerhaltigen Saft gesammelt gegen das Ende des Novembers. Diess Resultat wurde auch während des ganzen Winters erhalten, und die mehr entfernteren Zweige gaben mir dann einen dickern Saft, wie es auch ein anderes Mal Knight bemerkt hat, welches, wie ich bewiesen habe, zum grössten Theile, wenn nicht gänzlich, von einer verhältnissmässig grössern Menge der zuckerartigen Substanz herrührte. Diess Phänomen wurde nun schwächer, als die Knospen anzu-

schwellen anfingen, und das freiwillige Abfliessen des Saftes hörte bei diesem Baume, so wie bei der Birke und dem Maulbeerfeigenbaume, völlig auf, als durch Entwickelung der Blätter ihnen ihre absorbirenden und aushauchenden Apparate gegeben waren. Bei der Rückkehr des Herbstes, am 11. September, als die Zweige der Nussbäume das, was man reif (*aoûtées*) nennt, waren und die Knospen des folgenden Jahres sich mit ihren Schuppen bedeckt hatten und die Blätter anfingen zu verwelken, habe ich mittelst meiner Apparate eine beträchtliche Menge des Saftes gesammelt, aber er zeigte auch keine Spur von Zucker; und auf der andern Seite habe ich den ganzen Sommer hindurch, in meinem Cabinette, ein offenes Probirglas, angefüllt mit demselben Safte, aufbewahrt, welcher am 21. April gesammelt worden war; dieser, welcher ebenfalls frei von Zucker war, war flüssig geblieben und hatte während dieser ganzen Zeit kein Zeichen von Gährung gegeben. Die Natur des aus denselben Stämmen herausgeflossenen Saftes war also verschieden in den auf einander folgenden Phasen des jährlichen Lebens, und auch andere Bäume, die Birken zum Beispiel und die Maulbeerfeigenbäume, haben mir ähnliche Erscheinungen dargeboten, eben so geregelt nach den eigenthümlichen Perioden ihrer Vegetation. Der Weizen, der Roggen, der Klee, die Luzerne haben sich gleichfalls veränderlich gezeigt in ihren eigenthümlichen Säften zu den verschiedenen Epochen ihres Lebens.

Ich habe keine Kohlensäure in dem im Augenblicke seines Abflusses untersuchten Safte der Nussbäume gefunden. Langlois dagegen hat diese Säure in dem „kurze Zeit nach seinem Abflusse aus dem Baume" untersuchten Safte des Nussbaumes gefunden. Es ist bekannt, wie schnell die nur sehr geringe Quantitäten von Zucker enthaltenden Pflanzensäfte durch freiwillige Gährung sich verändern. Ich untersuchte den Saft mit Barytwasser, unmittelbar nachdem er aus dem Baume abgeflossen war, entweder indem ich ihn tropfenweise in das Glasgefäss, welches das Reagens enthielt, fallen liess, oder indem ich ein paar Tropfen des letztern zu einer kleinen Menge des eben gesammelten Saftes hinzusetzte. In beiden Fällen habe ich nicht die geringste Trübung bemerkt, und diese Thatsache ist so in das Verzeichniss meiner Versuche eingetragen, wie ich sie

gegenwärtig mittheile. Dieselben Resultate habe ich bei dem Safte der Birke erhalten, als ich dieselben Vorsichtsmaassregeln beobachtete. Ferner habe ich ähnliche Versuche gemacht mit dem Safte, welcher, von Luftentwickelung begleitet, mit Heftigkeit aus dem Stamme einer italiänischen Pappel heraussprang, welche man eben vorher umgehauen hatte. Dieser erzeugte im Barytwasser ein sehr reichliches weisses Präcipitat; aber dieses wurde nicht durch die Gegenwart von Kohlensäure bewirkt, denn die Chlorwasserstoffsäure löste es nicht auf und es entwickelten sich keine Glasblasen. Der eingesammelte Saft dieser Pappel wurde durch langes Kochen concentrirt, wodurch tausendmal alle Kohlensäure hätte verjagt werden müssen, und nach dieser Operation brachte er in dem Barytwasser, wie vorher, einen in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlag hervor. Ich ziehe aus diesen Thatsachen keine allgemeine Folgerung und ich behaupte nicht, dass niemals Kohlensäure in denselben Säften oder in anderen angetroffen werden könnte; ich sage nur, dass diese Säure in denjenigen, welche ich *unmittelbar nach ihrem Abflusse* untersucht habe, nicht in bemerkbarer Menge vorhanden war.

Langlois hat keinen Zucker gefunden in dem Safte des Weinstockes, den er zu der Zeit der reichlichen Abscheidung desselben eben vor der Entwickelung der Knospen sammelte. Derselbe enthielt ebenfalls keine Spur von Zucker nach meinen optischen Versuchen, die ich mit demselben anstellte, und ich konnte denselben mehrere Monate hindurch in einer verschlossenen Flasche aufbewahren, ohne dass irgend eine merkliche Veränderung desselben eingetreten wäre; aber da es mir nicht möglich war, diesen Saft mittelst Bohrlöcher zu jeder andern Epoche aus dem Baume abfliessen zu lassen, so habe ich geglaubt, diese isolirte Beobachtung nicht veröffentlichen zu müssen, da sie keine allgemeine Betrachtung erlaubt.

Als Langlois bei der Linde keinen freiwilligen Abfluss des Saftes bewirken konnte, und es giebt noch viele andere Bäume, welche denselben auf diese Weise niemals ausfliessen lassen, so entschloss er sich, „das Cambium, welches im Monate Juni auf der Oberfläche der jungen Zweige sich befindet,“ zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wusch er die abgeschälten jungen Zweige mit kaltem Wasser ab, und dieses Extract, durch

Kochen concentrirt, lieferte ihm einen gährungsfähigen zuckerhaltigen Sirup, welcher keine Einwirkung zeigte auf die alkalischen Auflösungen des schwefelsauren Kupferoxyds, so dass er krystallisirbaren Rohrzucker enthalten musste, ohne irgend mit unkrystallisirbarem Zucker vermischt zu sein. Langlois schliesst daraus, dass die erstere von diesen beiden Zuckerarten, die krystallisirbare, diejenige ist, welche in dem Safte der Linde zugegen ist. Aber die Folgerung ist nicht richtig. Nach allen Beispielen, welche die Pflanzenphysiologie uns liefert, wird der klebrige Schleim, welcher in dieser Epoche die Rinde vom Splinte trennt und welcher der Nahrungsstoff, wenn nicht gar der hauptsächliche Erzeuger der neuen Holzzellen zu sein scheint, nicht durch eine aufsteigende Einsaugung, wie der Centralsaft, zu dieser Stelle geführt worden sein. Er wird, im Gegentheil, unter der Rinde durch einsaugende Gefässe des Centrums abgesondert, oder vielleicht von den Blättern ausgeschieden, von wo er ausserhalb, längs den Stängeln, zurücksteigen mag, um die neue Holzlage zu bilden oder zu ernähren. Die Erfahrung scheint diese letztere Meinung zu bestätigen, wenigstens bei der Birke und dem Maulbeerfeigenbaum, bei welchen ich es habe beobachten können. Denn bei der Birke enthält der aufsteigende Saft des Frühlings einen gährungsfähigen Zucker, welcher die Abweichung nach Links zeigt. Indem derselbe in die jungen Blätter übergeht, verändert sich dieser Zucker in einen andern, welcher eine Abweichung nach Rechts zeigt, und umgekehrt, Eigenschaften, welche ihn dem Rohrzucker vergleichbar machen. Also ist diese letztere Zuckerart eine andere als die der jungen Zweige, welche in dem Cambium der Birke sich befindet. Eine ähnliche Umkehrung hat statt bei dem Maulbeerfeigenbaume, aber auf entgegengesetzte Weise. Der in dem aufsteigenden Safte dieses Baumes enthaltene Zucker ist Rohrzucker, welcher die Abweichung gegen Rechts hat; angelangt in den Blättern, verändert er sich in einen andern Zucker, welcher die Abweichung nach Links zeigt; es ist diese zweite Zuckerart eine andere als die in dem Cambium der jungen Zweige des Maulbeerfeigenbaumes enthalten ist. Der Zucker, den Langlois in dem Cambium der Linde gefunden hat, schien ihm Rohrzucker zu sein; ich habe an einer andern Stelle bewiesen, dass der in den Blättern der Linde enthaltene Zucker auch von derselben Art

sei. Hieraus, wenn man es wagte, nach der Analogie ähnlicher Substanzen zu urtheilen, müsste man eine der seinigen entgegengesetzte Folgerung ziehen, das heisst vermuthen, dass der aufsteigende Saft der Linde einen *andern* Zucker als den Rohrzucker enthielte, und dass derselbe die Abweichung nach Links zeigte wie derjenige der Birke; aber ich werde mich wohl hüten, dieses mit Gewissheit zu behaupten, da ich die wirkliche Zusammensetzung dieses aufsteigenden Saftes nicht beobachtet und untersucht habe. Man würde ihn von der Linde, wie von allen anderen Bäumen, welche ihren Saft nicht freiwillig abfliessen lassen, sich verschaffen können, indem man ihn durch Filtration auszöge.

Langlois äussert mit Bedauern, keinen eignen Apparat zu seiner Verfügung gehabt zu haben, um die optischen Abweichungen zu beobachten. Ich bedaure dieses nicht weniger als er, denn dann würde ich ohne Zweifel nicht in die Nothwendigkeit versetzt worden sein, diese abweichenden Ansichten hier mitzutheilen. Aber in den Wissenschaften die Wahrheit zu vertheidigen, wenn man sie zu erkennen glaubt, ist nicht allein ein Recht, sondern es ist auch eine Pflicht. Niemand verkennt, dass die Analyse der zuckerhaltigen Substanzen mit Hülfe optischer Versuche sehr leicht ausgeführt wird, hinsichtlich nämlich der Unterscheidung der Zuckerarten, welche sie enthalten, sehr schwierig dagegen auf chemischem Wege bewerkstelligt werden kann, besonders wenn diese Substanzen nur in geringen Mengen vorhanden sind und verschiedene, mit einander gemengte Zuckerarten enthalten. Denn ausser den Veränderungen, welche dieselben leicht erleiden können, wenn sie dem Einflusse chemischer Agentien ausgesetzt werden, macht auch die Gegenwart der unkrystallisirbaren Zuckerarten neben dem krystallisirbaren es sehr schwierig, diesen letztern zu isoliren, ja nur zu erkennen, und Langlois hat diess bei seinen eigenen Untersuchungen erfahren. Nämlich, als er im vorigen Jahre, allein auf chemischem Wege, eine dicke und zuckerhaltige Flüssigkeit analysirte, welche freiwillig aus den Blättern der Linde in sehr grosser Menge in den Monaten Mai und Juni abfloss, fand er dieselbe zusammengesetzt aus *Traubenzucker*, *unkrystallisirbarem Zucker* (wahrscheinlich von dem erstern durch seinen flüssigen Zustand verschieden), aus *Mannit* und

mehreren anderen salinischen oder organischen Substanzen, während derselbe Sirup, welchen er untersucht hatte, als er ihn in Paris auf dem optischen Wege analysirte, eine so beträchtliche Menge Rohrzucker anzeigte, dass von den 100° der Totalabweichung 45 von dieser Zuckerart hervorgebracht wurden. Wird es nicht für ähnliche Untersuchungen wünschenswerth sein, dass man sich nicht mehr ausschliesslich Methoden anvertraue, welche, allein angewandt, so sehr die wahren Verhältnisse und Thatsachen, selbst den geübtesten Experimentatoren, verbergen können? Die organischen Verbindungen sind so complicirt und veränderlich, dass, wenn man sie nicht nach allen Methoden studirt, welche sich vereinigen, um ihre wirkliche Molecülär-Constitution nachzuweisen, man Gefahr läuft, die Unsicherheiten in der Wissenschaft zu vermehren, anstatt für dieselbe neue Wahrheiten zu gewinnen.

LIX.

Bericht über Herrn Donné's Lactoskop.

Von

SÉGUIER, Berichterstatter.

(*Compt. rend. T. XVII. Nr. 13. 25. Sept. 1843.*)

Der erste Apparat, welchen der Dr. Donné uns mitgetheilt hat, ist sein Lactoskop *), ein Instrument, welches dazu bestimmt ist, allein mittelst der Messung der Undurchsichtigkeit einer Milchschicht zu erfahren, wie viel oder wie wenig Rahm in dieser Milch enthalten ist. Diese Methode beruht auf der Vergleichung der Milch, deren Güte man untersuchen will, mit einer Normalmilch, deren Zusammensetzungselemente, welche man mittelst der chemischen Analyse gefunden hat, als Ausgangspunct und Regel dienen für die Schätzung des Werthes der durch die Anwendung des Instrumentes, welches wir jetzt kurz beschreiben wollen, erhaltenen Angaben.

Das Lactoskop besteht aus einer Ocularröhre, welche zusammengesetzt ist aus zwei in einander geschobenen Röhren. Jede

*) Besser genannt *Galaktoskop*.

Röhre enthält ein ebenes Glas; die beiden Gläser können, durch Zusammenschieben der Röhren, zu einer vollkommenen Berührung mit einander gebracht werden. Die Stellung der beiden Röhren zu einander wird bei diesem Puncte angezeigt durch das Zusammenfallen eines auf der einen von ihnen angebrachten Nullpunctes mit einem kleinen, auf der andern eingravirten Pfeile; die Entfernung der beiden Gläser von einander, wenn man die Röhren auseinanderschraubt, wird angezeigt durch eine auf dem Umfange der innern Röhre angebrachte Eintheilung. Da die Grösse eines Schraubenganges sehr klein ist, so kann man mittelst der auf dem Umfange der Röhre geschriebenen Eintheilung selbst die kleinsten Grössen mit Leichtigkeit bestimmen, weil z. B. dieser Umfang, wenn er in 50 Theile getheilt ist, das Mittel an die Hand geben wird, die durch jede Umdrehung der Schraube um $\frac{1}{2}$ Millimeter vergrösserte Entfernung wiederum durch $\frac{1}{50}$ zu theilen.

In diesen zwischen den beiden Gläsern erzeugten und nach Belieben veränderlichen Raum giesst man die Milch, welche man untersuchen will. Man muss davon eine Menge anwenden, welche hinreichend ist, um die Flamme einer in geringer Entfernung, ungefähr von 1 Meter, aufgestellten Wachskerze nicht mehr zu unterscheiden. Das so mit Milch versehene Instrument wird nun zwischen das Auge des Beobachters und das Licht gestellt, und indem man dann nach und nach die Milchschicht vermindert, durch langsames Anschrauben der einen Röhre an die andere, gelangt man zuletzt zu einer Dicke der Schicht, durch welche das Bild der Flamme anfängt hervorzutreten; bei diesem Puncte wird inne gehalten. Durch das Ablesen des Eintheilungsverhältnisses mit dem anzeigenden Pfeile wird man die Dicke der Schicht bei diesem Puncte erfahren. Wenn man mehrere Male diese Röhren aufschraubt, um der Milchschicht ihre Undurchsichtigkeit wieder zu geben, und dann sie wiederum bis zu dem Puncte zusammenführt, bei welchem das Bild anfängt zu erscheinen, wenn man jedesmal dasselbe Verhältniss zwischen der Eintheilung und dem Pfeile findet, so kann man von der Genauigkeit einer solchen Beobachtungsmethode überzeugt sein.

Die Berichterstatter erhielten hierbei folgende Resultate:

Eine kleine Quantität derselben reinen Milch, welche in mehrere Lactoskope hineingebracht wurde, hat uns erkennen

lassen, dass man, um das Bild der Flamme einer Wachskerze verschwinden zu machen, der Schicht eine Dicke geben musste, welche der Zahl 30 der Eintheilung des Instrumentes, d. h. $^{30}/_{100}$ eines Millimeters entsprach.

Da wir nun zu erfahren wünschten, welchen Einfluss, hinsichtlich der erhaltenen Resultate, eine Veränderung der Intensität der Lichtquelle ausüben würde, so begaben wir uns in eine mit schwarzen Wänden versehene Kammer, welche allein durch das zur Beobachtung dienende Licht erhellt wurde; die Schicht, deren Dicke durch die Zahl 30 angegeben worden war, musste unter diesen neuen Umständen um eine Dicke vermehrt werden, welche drei Eintheilungen entsprach, um das Verschwinden der Flamme wie in dem ersten Falle zu verursachen. Als der Versuch wiederum beim Tageslichte, wie das erste Mal, angestellt wurde, musste die Dicke der Schicht wieder auf die Zahl 30 zurückgeführt werden, um dieselbe Erscheinung hervorzubringen.

Dieser Versuch, da er innerhalb solcher Grenzen angestellt worden ist, wie sie bei der gewöhnlichen Anwendung eines solchen Instrumentes wohl niemals vorhanden sein möchten, hat uns gezeigt, dass die Wahrnehmung des Bildes der Flamme einer Wachskerze, welche in einem Raume zwischen zwei dem Tageslichte ausgesetzten Fenstern aufgestellt ist, von derjenigen derselben Flamme, wenn sie in einer dunklen Kammer beobachtet wird, nur dadurch abweicht, dass die Schicht in dem einen Falle um 3 p. C. eines Millimeters mehr Dicke haben musste als in dem andern. Diese Differenz, welche selbst bei diesem äussersten Falle so gering ist, weist nach, wie gross die Genauigkeit der erhaltenen Angaben selbst bei so ungünstigen Umständen sein kann.

Nach dieser vorläufigen Bestimmung haben wir nach einander verschiedene Milchsorten, deren Reinheit bekannt war, untersucht; wir haben hierbei erfahren, dass das Instrument, je nach der Natur der Milchsorten, um zu dem Puncte des Verschwindens der Flamme der Wachskerze zu gelangen, die Dicke der Schicht anzugeben im Stande war, welche von $^{114}/_{100}$, $^{116}/_{100}$ bis zu $^{7}/_{100}$ eines Millimeters variirte.

Dieser Versuch hat uns gezeigt, was uns bereits wohl bekannt war, die Möglichkeit einer ausserordentlichen Durch-

sichtigkeit der Milch, d. h. einer grossen Armuth der Milch an Rahm, welche durch die Natur selbst erzeugt und nicht durch betrügerische Hinzufügung eines fremdartigen Liquidums, um das Volumen zu vergrössern, erst hervorgebracht ist; deswegen lässt sich begreifen, dass das Lactoskop allein nicht im Stande ist, diese Art von Betrug bei der Milch zu entdecken. Wir haben ferner versucht, zu erfahren, welche Modificationen die successive Hinzufügung einer bestimmten Quantität Wasser zu einer Milch verursachen würde, deren Undurchsichtigkeit im reinen Zustande, bei dem Puncte, wo das Bild der Flamme der Wachskerze aufhörte sichtbar zu sein, durch die Eintheilung 31 bemerkt worden war. Das Resultat unseres Versuches war folgendes:

Während die Dicke der Schicht einer bestimmten reinen Milchsorte, um das Verschwinden der Flamme einer Kerze zu bewirken, $^{31}/_{100}$ eines Millimeters war, so wurde die Dicke dieser Schicht:

$^{32}/_{100}$, als dieselbe Milch mit $^{1}/_{15}$ Wasser verdünnt worden war;
$^{32}/_{100}$ bis $^{33}/_{100}$ durch Hinzufügung von $^{1}/_{10}$ Wasser;
$^{37}/_{100}$ bis $^{38}/_{100}$ durch Vermischung mit $^{1}/_{7}$ Wasser.

Ein letzter Versuch mit derselben reinen Milch gab wieder genau die erste Zahl $^{31}/_{100}$.

Bei einem zweiten Versuche haben wir gefunden, dass eine Milch, welche im reinen Zustande eine Dicke der Schicht von $^{30}/_{100}$ eines Millimeters erforderte, um das Bild der Kerzenflamme verschwinden zu lassen, nicht in dem Verhältniss ihre Durchsichtigkeit änderte, als dieselbe mit Wasser nach der folgenden Progression verdünnt wurde:

20 Gr. der Milch, welche 30° zeigte, mit 5 Gr. Wasser verdünnt, gaben sodann	$^{38}/_{100}$	eines Millimeters.
20 Gr. der mit 10 Gr. Wasser verdünnten Milch zeigten auf	$^{46}/_{100}$	
20 Gr. Milch, mit 15 Gr. Wasser verdünnt, zeigten	$^{54}/_{100}$	
20 Gr. Milch, mit 20 Gr. Wasser verdünnt	$^{61}/_{100}$	

Existirt eine Proportionalität zwischen der durch das Lactoskop angezeigten Undurchsichtigkeit und dem Gehalte der Milch an butteriger Substanz? Der Verfasser der Abhandlung hat diess nicht angegeben.

Die Kenntniss dieser Verhältnisse würde dem Instrumente eine neue Art von Nützlichkeit gewähren; man würde zu derselben gelangen, indem man auf vergleichende Weise mit dem Lactoskope eine Reihe von Milchsorten von sehr verschiedener Constitution untersuchte, deren Zusammensetzung vorher durch die chemische Analyse wäre bestimmt worden.

Wir haben uns solchen ausführlichen Versuchen nicht hingeben können; indessen haben wir doch drei Milchsorten mit einem sehr verschiedenen Gehalte an Rahm untersucht und folgende Verhältnisse gefunden.

Die erste Milchsorte, welche am Lactoskop $^{11\frac{1}{2}}/_{100}$ bis $^{11}/_{100}$ zeigte, hat an butterartigem Rückstand geliefert 0,38;

die zweite Milchsorte, welche am Lactoskop $^{7}/_{100}$ zeigte, hat an buttrigem Rückstand gegeben 5,05;

die dritte Milchsorte, welche auf $^{43}/_{100}$ zeigte, hat gegeben 1,89.

Diese Verhältnisse, welche sich nicht sehr von der Proportionalität entfernen, lassen wünschen, dass Versuche in dieser Hinsicht angestellt würden.

In einem zweiten Theile seiner Abhandlung macht der Dr. Donné aufmerksam auf eine Thatsache, welche er als sehr interessant betrachtet und von welcher er eine vortheilhafte Anwendung zu machen hofft, um die Verfälschung der Milch durch Hinzufügung von Wasser zu erkennen.

Das Serum der Milch, welche mehr oder weniger reich an Butter ist, wird, ihm zufolge, nach der sorgfältigen Filtration immer dieselbe Dichtigkeit haben. Wenn dieses der Fall wäre und das Serum ein normales, von dem des Wassers unveränderlich verschiedenes spec. Gew. hätte, so würde es in der That möglich sein, durch eine einfache Bestimmung der Dichtigkeit zu erfahren, ob das Serum mehr oder weniger verdünnt sei mit einer der wirklichen Zusammensetzung der Milch fremdartigen Flüssigkeit von einem verschiedenen specifischen Gewichte.

Um diese Eigenschaft des Serums zu beweisen, hat der Verfasser der Abhandlung die in seiner Arbeit angeführten Versuche in unserer Gegenwart wiederholt. Fünf Milchsorten von sehr verschiedener Zusammensetzung sind mittelst des Aräome-

ters vor und nach einer mehrmals wiederholten Filtration untersucht worden.

Die Milch Nr. 1, welche vor der Filtration 3⁴/₅ Dichtigkeitsgrade angab, zeigte nachher 3.

Die Milch Nr. 2, welche vor der Filtration 2³/₅ anzeigte, gab nachher 3.

Die Milch Nr. 3, welche vor der Filtration 4 anzeigte, gab nachher 3¹/₅ an.

Die Milch Nr. 4, welche vor der Filtration 3⁴/₅ anzeigte, gab nachher 3²/₅ kaum.

Die Milch Nr. 5, welche vor der Filtration 3³/₅ anzeigte, gab nachher 3¹/₅ an.

Diese Versuche, welche gezeigt hatten, dass die Milchsorten die Butter in sehr verschiedenen Verhältnissen enthielten, wie 5,05 Gr. und 0,360 Gr., und an dem Lactoskope Grade angaben, die von einander von ⁷/₁₀₀ bis ¹¹⁴/₁₀₀ eines Millimeters entfernt waren, zeigten sich bei Anwendung des Aräometers nur Differenzen der Dichtigkeit, deren Ausdrücke 3⁴/₅ Dichtigkeit und 2³/₅ sind.

Es folgt aus dieser Beobachtung, dass das Aräometer ein nicht hinlänglich empfindliches Instrument ist, um so kleine Veränderungen der Dichtigkeit zu messen und um eine solche Eigenschaft des Serums, welche Betrachtungen anderer Art vorauszusetzen nicht erlauben, auf eine untrügliche Weise zu bestätigen.

In der 3. Abtheilung seiner Abhandlung theilt Donné die Hülfsmittel mit, welche er angewandt hat, um einen zur Conservirung der Milch mit allen ihren Eigenschaften während einer langen Zeit geeigneten Behälter zu construiren. Die beiden Hauptgedanken, welche den Verfasser bei der Construction desselben geleitet haben, sind folgende: 1) die Milch in einer niedrigen Temperatur zu erhalten; 2) die Trennung der Bestandtheile der Milch in Folge der Verschiedenheit ihres spec. Gew. zu verhindern, indem man der Masse der zu conservirenden Milch eine solche umdrehende Bewegung mittheilt, dass die oberen Schichten, ohne Erschütterung oder eine heftige Bewegung anzuwenden, die Stelle der unteren Schichten einzunehmen im Stande sind.

Der Behälter zur Conservirung der Milch, welcher unserem Urtheil unterworfen wurde, besteht in einem metallenen Cylinder, an seiner Aussenseite mit Holz oder einer andern die Wärme wenig leitenden Substanz bekleidet; in der Mitte seiner Höhe ist er mit zwei Zapfen versehen; durch das Centrum des Cylinders hindurch geht eine Röhre von Metall.

Wenn die Milch in diesen Apparat gebracht worden ist, legt man eine gewisse Quantität Eis in die centrale Röhre; durch eine umdrehende Bewegung des Gefässes auf seinen Zapfen, die auf einer Art von Laffette oder einem Holzgestell befestigt sind, werden alle Theile der Milch gut durcheinander gemischt; der niedrige Stand der Temperatur wird erhalten durch die Er-rung des Eises zur gehörigen Zeit, eben so wie auch der nz zur Trennung der Bestandtheile der Milch von einan-, in Folge ihres verschiedenen spec. Gew., durch die umdrehende Bewegung des Apparates Widerstand geleistet wird.

In dem letzten Theile seiner Abhandlung beschreibt der Dr. Donné einen Apparat, der bestimmt ist zur Conservation der Milch während der Zeit ihres Transports, wenn es sich darum handelt, dieses Lebensmittel ziemlich grosse Entfernungen passiren zu lassen, um es von dem Orte der Production nach dem der Consumtion zu bringen. Dieser Apparat ist auf folgende Art zusammengesetzt. Das Gefäss für den Transport ist ein Cylinder von Metall, von ungefähr 50 Litern Capacität; ist umgeben von einer Hülle von Holz, die etwas von dem der absteht; eine Centralröhre geht der ganzen Länge nach dasselbe hindurch; zwei grosse Oeffnungen gestatten eine te Reinigung des Innern des Gefässes. Diese Oeffnungen, wie diejenigen der Centralröhre, in welche das Eis gelegt wird, werden mit Pfropfen verschlossen. Die Hülle von Holz, welche mit Boden und Deckel versehen ist, ist hinlänglich geräumig, um rund um das Gefäss herum und auf dem obern Theile desselben eine gewisse Quantität zerstossenes Eis aufnehmen zu können.

Wir liessen in diesen Apparat auf einer nicht eingehängten Karre 50 Liter Milch umherfahren, und zur Vergleichung haben wir neben den zu untersuchenden Apparat ein gewöhnliches Gefäss gestellt von ungefähr 15 Litern Capacität und mit Milch angefüllt, indem bei diesem nur die Vorsichtsmaassregeln

beobachtet wurden, welche gewöhnlich von den Milchhändlern genommen werden.

Den 21. August, um 10 Uhr Morgens, wurden 50 Liter der in Gegenwart von Einem aus der Commission gemolkenen Milch in den Apparat gebracht; die ursprüngliche Temperatur von 38° wurde vorläufig bis auf 25° erniedrigt mittelst Eintauchen des Gefässes, in welches die Milch so eben war eingefüllt worden, in Brunnenwasser.

15 Kilogr. Eis wurden in die Centralröhre und auf den obern Theil des Gefässes gelegt und waren bestimmt, die Temperatur der Milch auf's Neue zu erniedrigen; in dem Augenblicke, wo der Apparat geschlossen und versiegelt wurde, zeigte die Milch noch 16°.

Der Apparat und das zur Controle bestimmte Gefäss, ein Milchtopf von Metall, von der Art, welcher die Milchhändler sich gewöhnlich bedienen, wurden 5 Stunden nach einander in der nicht eingehängten Karre fortgeführt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die in beiden Gefässen enthaltene Milch untersucht und in gutem Zustande gefunden; allein die in dem gewöhnlichen Gefässe fing schon an, auf ihrer Oberfläche eine leichte Butterhaut bemerken zu lassen. Es wurden wiederum 10 Kilogr. Eis in die Centralröhre gelegt; das vorher in dieselbe hineingebrachte war vollkommen geschmolzen.

Die beiden Behälter blieben während der ganzen Nacht in einem Keller; ihr Inhalt wurde am folgenden Morgen wiederum untersucht und in gutem Zustande gefunden. Die Temperatur der in dem Apparate enthaltenen Milch hatte sich während der Nacht bis auf 8 Grad erniedrigt. 10 Kilogr. Eis wurden zu dem am Abend vorher hineingelegten hinzugefügt, welches diessmal noch nicht gänzlich geschmolzen war, und die beiden Gefässe wurden darauf abermals in einem nicht eingehängten Wagen 8 Stunden nach einander umhergeführt. Nach diesem zweiten Versuche wurden die Gefässe um 10 Uhr Abends geöffnet; in demjenigen des Dr. Donné wurde die Milch in einem vollkommen unveränderten Zustande gefunden, in dem gewöhnlichen Milchtopfe dagegen eine saure und geronnene Milch.

Die im Apparate enthaltene Milch wurde den folgenden Tag in einem Keller aufbewahrt, mit einer geringen Quantität

Eis, deren Schmelzung der Milch gestattete, nach einander folgende Temperaturen anzunehmen:

Um 10 Uhr, eine Temperatur von 4°, während die der Luft 21° betrug;

um 3 Uhr, eine Temperatur von 6° bei einer Lufttemperatur von 21°;

7 Uhr 30 Minuten, eine Temperatur von 8°, während die der Luft 20° betrug.

Am folgenden Morgen um 8 Uhr war die Temperatur der Milch bis auf 13° gestiegen, während die der Luft 19,5° betrug; der Zustand der Conservation hatte noch nicht aufgehört, sehr befriedigend zu sein. Eine bestimmte Quantität dieser Milch, welche von dem Dr. Donné in seinen Umdrehungsbehälter mit Zusatz von einer kleinen Quantität Eis gebracht worden war, hatte sich noch am 25. sehr gut erhalten. Der Versuch war den 21. August um 10 Uhr Morgens begonnen worden.

Kurz wiederholt also: Der Dr. Donné hat unserer Beurtheilung ein Instrument unterworfen, um schnell und mit Leichtigkeit die geringere oder grössere Menge des in der Milch enthaltenen Rahms kennen zu lernen; diese Methode, den Werth der Milch allein nach der Menge ihres Rahms zu bestimmen, ist schon seit lange angenommen. Vor diesem Gebrauche des Lactoskops besass man kein anderes Mittel für diese Bestimmung, ausser den Analysen des Laboratoriums, welche zu lange dauern und zu schwierig sind, um den Anforderungen des Handels Genüge zu leisten, als das Messen der Dichtigkeit der Milch mittelst des Aräometers, oder die Untersuchung der Menge ihres Rahms durch die langsame Abscheidung von derselben und seine Bestimmung in einer graduirten Röhre. Diese beiden Processe waren sehr ungenügend; der erstere, mit Anwendung des Aräometers, gab nur die aus allen Bestandtheilen der Milch sich zusammensetzende Resultante an; es war hinlänglich, zu einem derselben, zu dem Rahme z. B., eine kleine Menge von einer schwereren Substanz hinzuzusetzen, wie diess das Wasser, selbst das reine, ist, damit die Dichtigkeit dieselbe bliebe und die Abwesenheit des weggenommenen Theiles nicht bemerkt würde.

Die andere Methode war eben so unsicher; sie bestand darin, die Milch in ein Probeglas zu giessen, sich darin absetzen zu lassen, und dann die Dicke der auf die Ober-

fläche gestiegenen Rahmschicht zu messen; aber hier genügt die Hinzufügung einer bestimmten Menge von reinem Wasser, besonders von Kleienwasser, um schneller die Trennung der Kügelchen von dem flüssigen Theile herbeizuführen. Die Untersuchung einer mit Wasser verdünnten Milch, welche nach Verlauf einer zu kurzen Zeit, als dass der Rahm einer reinen Milch sich hätte vollständig ansammeln können, angestellt wird, wird bewirken, dass man, in Folge der absondernden Einwirkung, welche das Wasser auf die Milch ausübt, der verdünnten Milch den Vorzug geben wird, wenn die Messung der Dicke der Rahmschicht die einzige Bestimmungsmethode war.

Das neue Instrument des Dr. Donné ist basirt auf das mikroskopische Studium der Milch, welches zeigt, dass diess organische Product hauptsächlich gebildet ist aus einer durchsichtigen Flüssigkeit und aus Kügelchen einer fetten Substanz, von runder Form und verschiedenem Durchmesser.

Da die Milch ihre Undurchsichtigkeit den Kügelchen der fetten Substanz, welche sie enthält, verdankt, so konnte die Bestimmung dieser Undurchsichtigkeit ein nützliches Erkennungsmittel abgeben für die grössere oder geringere Menge der in einer Milch enthaltenen fetten Substanz.

Es folgt also aus allem Angeführten:

1) dass das Instrument des Dr. Donné auf eine schnellere und sichrere Weise, als diess bei anderen, zu diesem Gebrauche bestimmten Instrumenten der Fall ist, diejenige von zwei Sorten reiner oder verdünnter Milch kennen lehren kann, welche den meisten Rahm enthält;

2) dass, indem man die Grade bestimmt, welche eine Milch von guter Beschaffenheit am Instrumente angiebt, man immer leicht erkennen wird, ob eine andere Milchsorte dieser Bedingung genügt, und ob also die untersuchte Milch deutlich dieselbe Quantität Rahm enthält wie die als Typus dienende Milch. Wir kennen kein Mittel, um der Milch eine Undurchsichtigkeit mitzutheilen, ohne dass die Hinzufügung der angewandten Stoffe sich nicht sogleich offenbare, sei es nun durch ihre Abscheidung, sei es durch ihren Geschmack oder ihren Geruch; nur wenn ein solches Mittel existirt oder entdeckt wird, dann wird das Lactoskop nicht mehr im Stande sein, diesen Betrug nachzuweisen;

3) dass diess Instrument den Landleuten sehr nützlich sein kann, weil es sie selbst bis zu einem gewissen Grade den Einfluss der Nahrung auf die Production des Rahms in den Milchkühen zu bestimmen befähigt;

4) dass der Apparat, in welchem Hr. Donné die Milch conservirt, indem er dieselbe abkühlt, wie man erwarten musste, die Resultate geliefert hat, welche er angegeben, dass aber die Commission über die ökonomische Anwendung desselben nicht zu urtheilen vermag;

5) dass die vom Verf. gemachten Versuche über die Dichtigkeit des Serums nicht den genügenden Grad von Genauigkeit besitzen, um dadurch beweisen zu können, dass diese Dichtigkeit immer dieselbe sein werde, wie auch die Milch beschaffen sein möge, von welcher dasselbe herstammt.

Dieser Bericht wurde von Arago angegriffen und gegen ihn von mehreren Mitgliedern der Commission vertheidigt. Im Auszuge waren die Verhandlungen folgende:

Die Art der Beobachtung, sagte Arago, welche Hr. Donné hier angegeben hat, gehört ihm nicht eigenthümlich an, sondern er hat sie von Hrn. Dien entlehnt, ohne diesen zu citiren; dieser geschickte Geograph hat nämlich ganz dasselbe Instrument schon vor langer Zeit in meine Hände niedergelegt, von ihm bestimmt als Photometer, zur Messung des Lichtes der Sterne von verschiedener Grösse; auch bestätigt Dien, dass Hr. Donné dasselbe bei ihm gesehen und benutzt habe. Die Mittel, um die Veränderungen in der Länge der Entfernung der Gläser von einander zu bestimmen, sind weit genauer und ingeniöser bei dem Apparate des Geographen als bei dem des Mediciners. Dieser Apparat ist seit langer Zeit in meinem Cabinette aufgestellt gewesen und daselbst auch von mehreren Mitgliedern der Commission gesehen worden.

Der Zweck des von Donné mitgetheilten Instrumentes ist die Messung der Durchsichtigkeit der Milch mittelst eines optischen Versuches. Dieser Versuch, selbst wenn man annimmt, dass er genau sei, wird angeben, bis zu welchem Grade der Milch die Durchsichtigkeit fehle, aber er wird nichts, absolut nichts lehren über die Natur der natürlichen oder künstlichen in der Milch suspendirten Substanz, welche dieselbe mehr oder weniger undurchsichtig macht.

Das Instrument ist weder ein Lactoskop, noch auch ein gutes Diaphanometer; für ein solches darf man nicht das Verschwinden eines Bildes oder Lichtes als Anhaltpunct annehmen, da dieses von der Schärfe des Auges des Beobachters, von der Intensität des Lichtes, so wie von anderen Umständen abhängig ist. Die Flamme eines Talglichtes variirt an Intensität, je nachdem sie mehr oder weniger gut geputzt ist, nach den Versuchen von Rumford in dem Verhältnisse von 100 zu 16; eine Wachskerze variirt weniger, nämlich von 100 zu 60. Wird man nun annehmen wollen, dass ein starkes und ein schwaches Licht in demselben Momente sichtbar würden? Man würde sehr bald von einer solchen Meinung zurückkommen; selbst der untere Theil der Flamme verschwindet deutlich früher als der mittlere Theil derselben.

Man wendet mir ein, dass hier nicht von einem wissenschaftlichen, sondern von einem industriellen Apparate die Rede sei, dass das Diaphanometer, welches nach den wahren Principien der Photometrie construirt sei, nur von Physikern, nicht aber von anderen Leuten könne angewandt werden.

Diese Einwürfe scheinen mir nicht gegründet zu sein. Das wahre Diaphanometer erfordert nur, dass man die Gleichheit zweier Lichter beurtheilen könne, und alle Menschen sind fast gleich geschickt, über diese Gleichheit ein richtiges Urtheil zu fällen, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe. Was das Instrument des Hrn. Dien, von Hrn. Donné mitgetheilt, betrifft, so fordert es eine Menge von minutiösen Aufmerksamkeiten. Man muss erstlich Acht haben auf die Stellung der Flamme gegen das Auge des Beobachters; man muss sorgfältig vermeiden, dass das Bild des beleuchteten Auges sich nicht auf dem Glase des Instrumentes abspiegele u. s. w. Die wissenschaftliche, genauere Methode wird also hier, selbst hinsichtlich der Leichtigkeit und Bequemlichkeit, einen merklichen Vortheil vor der fehlerhafteren Methode darbieten. Das Verschwinden des Lichtes kann mit Nutzen angewandt werden, um einige specielle Fragen der Photometrie zu lösen; aber es ist vollkommen fehlerhaft, dasselbe bei dem Instrumente anzuwenden, welches Hr. Donné von dem Hrn. Dien entlehnt hat.

Regnault erkennt die Richtigkeit der Einwürfe des Hrn. Arago an, rücksichtlich des Instrumentes des Hrn. Donné,

als Diaphanometer betrachtet. Diese Einwürfe sind auch den Mitgliedern der Commission nicht entgangen; aber sie haben nicht geglaubt, dass sie sich mit einem vollkommen genauen Instrumente zu beschäftigen hätten, und haben es deshalb für genügend gehalten, auf eine rein empirische Art zu untersuchen, in wiefern die verschiedenen, von Arago bezeichneten Umstände auf die Angaben des Apparates von Einfluss sein könnten. Sie haben erkannt, dass die Veränderungen in dem äussersten Falle, welchem man in der Praxis begegnen könnte, nicht 3 bis 4° über 30 hinausgehen, während die Hinzufügung von ⅓ Wasser schon eine doppelt so grosse Veränderung erzeugt.

Chevreul nahm nach Thénard, Regnault und Boussingault das Wort; er setzt die Beweggründe für seine Beistimmung zu den Schlussfolgerungen des Berichtes auseinander, da seine Abwesenheit von Paris ihm nicht erlaubt hatte, an den Versuchen der Commission Antheil zu nehmen.

1) Die verschiedenen Versuche, welche er im physikalischen Cabinette des *Collége de France* gemacht hat, stimmen mit denen von Regnault und Séguier über denselben Gegenstand angestellten vollkommen überein.

2) Da er, zufolge seiner zahlreichen Untersuchungen über die Milch und über die Butter, wohl wusste, wie schwierig es bis jetzt gewesen sei, mit *Genauigkeit* durch die chemische Analyse die unmittelbare Zusammensetzung der verschiedenen Sorten von Milch und Butter zu erkennen, und da er die Nützlichkeit einsähe, so annähernd wie möglich durch *leichte und besonders schnelle Mittel* die Menge der in der Milch enthaltenen *fetten Substanz* zu bestimmen, so zögere er nicht, seinen Collegen beizustimmen und die Academie aufzufordern, dem Hrn. Donné ihren Dank abzustatten dafür, dass er ein Instrument mitgetheilt habe, mit dessen Hülfe man genauer dieses erfahren könne als durch die Anwendung des Aräometers, oder durch Abscheidung des Rahms in gradairten Röhren.

Nachschrift.

Wenn gleich, wie Hr. Arago ganz richtig bemerkt, das Donné'sche Instrument nicht Anspruch auf die strengste Wissenschaftlichkeit machen kann, so ist doch der Meinung der

Berichterstatter sehr wohl beizutreten, welche es für eine praktische Anwendung geeignet halten. Versuche, welche ich mit einem ähnlichen Instrument angestellt habe, sind ziemlich befriedigend ausgefallen, und ich glaube, dass bei einer sorgsamen Ausführung der Vorrichtung sich gute Resultate erhalten lassen. Statt einer Wachskerze muss die Flamme einer Argand'schen Lampe von bekannter Dimension gewählt werden, deren Helligkeit man leicht durch denselben Apparat, nur mit anderen Flüssigkeiten von constanter Farbe und Undurchsichtigkeit, prüfen und selbst constant machen kann.

Was den Prioritätsstreit des Hrn. Donné und Dien betrifft, so mache ich darauf aufmerksam, dass in Bd. XXIX. S. 490 von Poggendorff's Annalen ein Instrument, Lamprotometer, beschrieben ist, welches bestimmt war, die relativen Helligkeiten mit einander zu vergleichen, für das Berzelius (*Jahresbericht Bd. XI. S. 24*) eine dem Dien'schen Instrumente sehr ähnliche Vorrichtung vorschlägt. B. F. Md.

LX.
Die Fettbildung im Thierkörper.

Von

J. LIEBIG.

(Vom Verfasser in einem Separatabdruck aus den Annalen der Chemie mitgetheilt.)

In dem Bd. VIII. der *Ann. de chim. et de phys.*, neue Reihe, p. 112 *) haben die HHrn. Dumas, Boussingault und Payen die Meinungen zusammengestellt, zu denen sie über den Ursprung des Fettes im Thierkörper gelangt sind, und meine Ansichten damit verglichen. Ein neuer Vorfall veranlasst mich, diesen Gegenstand nochmals zur Sprache zu bringen und die mir unterlegten irrigen Voraussetzungen und falschen Schlüsse zu berichtigen, obwohl ich ganz entschlossen war, diesen Streit, der in der Art und Weise, wie er geführt wurde, kein Resultat liefern konnte, nicht wieder aufzunehmen. Ich will hier zuerst, in treuer Uebersetzung, die Stellen geben, worin die Herren

*) S. dies. Journ. Bd. XXX. 65.

Dumas, Boussingault und Payen mich widerlegt zu haben glauben, und meine Berichtigungen folgen lassen.

„Die Frage, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht, gab in letzter Zeit Veranlassung zu lebhafter Besprechung in Folge der Meinungsverschiedenheit, die sich zwischen uns und Herrn Liebig erhob. Bis jetzt haben wir alle Ursache, unsere Meinung als die den Thatsachen am nächsten entsprechende zu betrachten, was man verstehen wird, wenn man die folgende Zusammenstellung der von Hrn. Liebig vorangestellten Argumente durchgeht.

1) Wir haben behauptet (*avancé*), dass die Kräuter, das Futter und im Allgemeinen die Nahrung der Grasfresser fette Materien in bemerklicher Menge (*de quelque importance*) enthalten. Herr Liebig, welcher das Gegentheil angenommen hatte, scheint jetzt über diesen Punct einig mit uns zu sein.

2) Wir haben gesagt, dass der Maïs, der so günstig für das Fettmachen des Geflügels ist, 7-9 p.C. eines fixen Oels enthält. Hr. Liebig, der anfänglich angenommen hatte, dass der Maïs noch nicht $\frac{1}{1000}$ Oel enthalte, hat später beinahe so viel wie wir darin gefunden.

3) Als Grundsatz betrachtet Hr. Liebig die grasfressenden Thiere als die eigentlichen Fetterzeuger. Er citirt als Beispiel dieser Art die Wallfische und Meerschweine und fragt sich, ob ihnen die Seepflanzen die ungeheuren Mengen Fett hätten liefern können, welche der Körper dieser Cetaceen enthält. Alle Naturforscher wissen aber, dass diese Thiere Fleischfresser sind, was beweist, dass die Ansammlung von Fett nicht ausschliesslich an vegetabilische Nahrung gebunden ist.

4) Hr. Liebig betrachtet das Wachs als unfähig, fette Säuren zu liefern, und er zog daraus den Schluss, dass wir Unrecht hatten, das Wachs als den möglichen Ausgangspunct der thierischen Fette anzusehen. Hr. Lewy hat gezeigt, dass das Wachs leicht in Talgsäure und Margarinsäure umgewandelt wird, und Hr. Gerhardt hat bewiesen, dass diese Substanz mit Salpetersäure genau die nämlichen Producte giebt wie die anderen fetten Körper.

5) Hr. Liebig nahm an, dass das Fett der Grasfresser sich auf Kosten des Fibrins, Albumins, Caseïns, des Gummi's, d. h. aus allen Bestandtheilen ihres Blutes oder ihrer Nahrung

erzeugen kann. Wir glauben, dass er diese Meinung aufgegeben hat.

6) Hr. Liebig betrachtete den Zucker und die Stärke für fähig, sich durch ein Austreten von Sauerstoff in ein neutrales Fett zu verwandeln. Wir können diese Meinung nicht theilen, und wenn der Zucker eine Rolle spielt in der Fettbildung, so kann diess, nach uns, nur in sofern geschehen, als er zur Erzeugung *von fetten Säuren* dient, ähnlich wie aus ihm Phocensäure in dem Kartoffelfuselöl entsteht.

7) Hr. Liebig, in Folge der Discussion, betrachtet jetzt den Zucker als die Hauptquelle von Fettsubstanz in den Grasfressern und er setzt voraus, dass sie aus diesem Zucker *neutrales Fett* erzeugen. Wir nehmen im Gegentheil an, dass sich der Zucker nur in den Pflanzen in Fett verwandelt, welche mit diesem Zucker nur die fetten Säuren machen, die in ihrem Futter enthalten sind.

8) Endlich hatte Hr. Liebig zu beweisen gesucht, indem er die Versuche von Einem von uns, die einen andern Zweck hatten, combinirte, dass die Bildung der Butter unabhängig sei von den in der Nahrung enthaltenen fetten Substanzen. Die directe Erfahrung, die wir oben angeführt haben, beweist das Gegentheil.

Alles zusammengenommen, haben wir also bewiesen, dass die fetten Substanzen in der Nahrung der Grasfresser ganz nach der Ansicht der HHrn. Tiedemann und Gmelin eine wichtige Rolle in den Erscheinungen der Fettbildung und der Bildung der Butter in der Milch spielen. Wir glauben bewiesen zu haben, dass das Fibrin, Albumin, Caseïn keine Art von Antheil an diesen Erscheinungen nehmen. Es bleibt zu wissen übrig, ob unter einigen Umständen der Zucker eine Rolle übernimmt, nicht aber, indem er Sauerstoff verliert, sondern durch die Wirkung einer Gährung und durch die Erzeugung gewisser fetten Säuren; bis jetzt sehen wir in den Erfahrungen der Landwirthe nichts, was diese Mitwirkung rechtfertigt.

Aus dem Gesichtspuncte der allgemeinen Physiologie haben wir nichts gefunden, was uns veranlassen könnte, anzunehmen, dass die fetten Substanzen sich in dem Blute der Grasfresser in Folge einer unvollkommenen Verbrennung der Nahrungsmittel bilden, wie Hr. Liebig meint, welcher die Fettbildung als das

Resultat einer unvollkommenen Respiration, verbunden mit irgend einem Ueberschusse von Nahrung, ansieht. Für uns scheint die unumgängliche Bedingung des Fettwerdens die Zufuhr von Fett oder von Stoffen zu sein, die im Darmcanal Fett abgeben. Wenn für die Vollendung der Erscheinung es nöthig erscheint, dass die Respiration verlangsamt und beschränkt ist, so ist es deswegen, damit die fetten Substanzen nicht verbrannt werden, und nicht um ihre Bildung zu bedingen.

Die Erfahrung wird uns lehren, ob die Bildung des Fettes der des Chylus, wie wir glauben, vorausgeht, oder ob sie, wie Hr. Liebig annimmt, vor sich geht, nachdem der Chylus in's Blut übergegangen ist, in Folge einer unvollkommenen und gehinderten Respiration, einer unvollkommenen Sauerstoffung des Blutes. Diess ist als Endurtheil der wahre Ausdruck beider Systeme; die Zukunft wird Richter darüber sein."

In dem Obigen sind nun eben so viele Irrthümer, Unwahrheiten und falsche Unterlegungen wie Worte, und es bedarf einer Appellation an die Zukunft nicht, um diess auf die überzeugendste Weise darzuthun.

Ich bemerke zuvörderst zu 1) in Beziehung auf die Gegenwart von fetten oder von in Aether löslichen Stoffen in Kräutern, Wurzeln oder Samen, dass Tausende von Analysen von Pflanzen, Pflanzentheilen und Pflanzenextracten, von Samen, Wurzeln und Kräutern vorliegen, in denen unter dem Namen von Blattgrün, Wachs, Harz und Fett die durch Aether daraus ausgezogenen Materien aufgeführt sind.

Ich halte es für durchaus unmöglich, dass irgend ein Chemiker, diesen Thatsachen gegenüber, die Meinung, die mir unterlegt wird, hegen oder gar aussprechen konnte, dass in den Kräutern oder dem Futter der Thiere diese in Aether löslichen Substanzen fehlen sollen; es konnte mir nicht in den Sinn kommen, das Gegentheil von einer Ansicht zu behaupten, die in dem Munde der HHrn. D., B. u. P. nichts Anderes war als der Ausdruck einer unläugbaren, wohlbekannten Thatsache, deren Entdeckung ihnen gar nicht angehört.

Ad 2). In Beziehung auf den Maïs waren mir nur die Analysen von Gorham und Lespes bekannt, in denen kein Fett oder kein in Aether löslicher Bestandtheil aufgeführt ist.

Mir zuzutrauen, dass mir bei der Untersuchung eine Samen, der in 1000 Theilen 70 bis 90 Theile Oel enthält, dieser Oelgehalt entgehen könne, scheint mir die Leichtgläubigkeit etwas zu weit getrieben zu sein. Die Wahrheit ist, dass der Mais ein fettes Oel enthält, dessen Menge übrigens auf die Hälfte von derjenigen Quantität herabgesetzt werden muss, welche die HHrn. D., B. und P. darin gefunden haben wollen.

Ad 3) und 5) muss ich hier des Vorfalls erwähnen, auf den ich im Eingange angespielt habe, er ist in der That Veranlassung gewesen, auf den Streit über die Fettbildung nochmals in diesen Annalen zurückzukommen.

Im Maiheft der *Annales de chimie*, also vor etwa sechs Monaten, las ich zu meinem grossen Erstaunen die sonderbare Ansicht, die mir in Beziehung auf die Nahrung der Wallfische und Meerschweine, so wie über die Rolle unterlegt wurde, welche das Fibrin, Albumin und Caseïn in dem Fettbildungsprocesse spiele; es schien mir weder würdig noch angemessen, mich auf eine Zurechtweisung weiter einzulassen, da ich die Erfahrung gemacht hatte, dass die bei der Academie in Paris versuchten Erläuterungen und Berichtigungen nur zu neuen falschen Unterlegungen geführt haben, die sich, sobald der gute Wille zum Verständniss fehlt, ohne persönliches Entgegentreten nicht verhindern lassen.

In Folge einer Mittheilung über die Bildung des Wachses bei den Bienen erhob sich in der Sitzung der Academie vom 18. Sept. eine Discussion, an welcher Hr. Milne Edwards Antheil nahm. Derselbe bediente sich in einer Gegenrede folgender Phrase: „*Nichts in der Wissenschaft scheint mir demnach zu der Meinung zu berechtigen, mit Hrn. Liebig zu glauben, dass das Fibrin in Fett übergehen könne.*“

Diese Phrase schien mir ein Beweis zu sein, dass die in dem Maihefte der *Annales de chimie* mir unterlegte falsche Meinung den Zweck, zu welchem sie dienen sollte, wirklich erreicht habe. Es ist, wenn es darum gilt, Recht zu behalten, ein ganz gewöhnlicher dialektischer Kunstgriff, die Meinung eines Andern zu verdrehen und ihr durch erdichtete Vordersätze so viele Irrthümer einzuverleiben, dass es nachher ganz leicht ist, sie zu widerlegen. Aus den Aeusserungen der HHrn. D., B. u. Payen und Milne Edwards musste jeder Unbefangene ent-

nehmen, dass ich behauptet und vertheidigt habe, das Fett entstünde aus *Fibrin*, *Albumin* und *Caseïn*, denn wäre diese Meinung nicht aufgestellt und vertheidigt worden, so würde ja eine Widerlegung derselben keinen Sinn und keine Grundlage gehabt haben.

Da ich nun ganz im Gegentheile behauptet, was man so viele Mühe anwendet, um es vergessen zu machen, dass das Fett aus den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung abzuleiten sei, so fand ich mich veranlasst, Hrn. Milne Edwards darüber zu schreiben, ihn auf meine eigentliche Ansicht aufmerksam zu machen und zu bitten, in einer der nächsten Sitzungen der Academie zu sagen, dass ich den Ursprung des Fettes niemals in dem Fibrin, Albumin und Caseïn gesucht habe.

Es stand mir ganz frei, der Academie, so wie ich sonst gethan, zu schreiben und eine formelle Zurücknahme anzusprechen, allein ich wollte neue und unangenehme Discussionen nicht hervorrufen; durch meinen Brief an Hrn. Edwards glaubte ich in einem Worte den Gegenstand auf die freundlichste Weise beseitigen zu können.

Meine Absicht ist aber völlig gescheitert. Hr. Edwards, meiner ausdrücklichen Erklärung und Interpretation entgegen, nimmt meinen Brief für einen Angriff und vertheidigt sich, indem er mir und der Academie aus ganz falsch zusammengestellten Phrasen meines Buches advocatorisch zu beweisen sucht, was er sich berufen fühlte, in einer andern Sitzung zu widerlegen.

Ich setze die von Hrn. Edwards citirten Stellen aus den *Compt. rend.* der Sitzung vom 30. Oct. p. 927 vollständig her und lasse sodann meinen Brief an ihn unverkürzt folgen, mit dem Theil also, den er für gut fand, der Academie vorzuenthalten.

„Wenn ich (Hr. Edwards) sagte, dass, nach Hrn. Liebig, Fett aus stickstoffhaltigen Materien (Hr. Edwards sagte aus *Fibrin*) entstehen könnte, so geschah diess, weil:

„S. 164 der französischen (S. 158 der deutschen) Ausgabe seines Buches ich las: Wenn das Alkali (das Natron) fehlt, so kann sich durch Umsatz der Proteïngebilde nur Fett und Harnstoff bilden; denken wir uns das Fett nach der empirischen Formel C_{11} H_{20} O zusammengesetzt, so haben wir beim Hinzutreten von Wasser und Sauerstoff zu den Elementen des

Proteïns, die Bestandtheile des Fettes, der Kohlensäure und des Harnstoffes.

„S. 102 fand ich ferner: Wenn die Thiere auf Kosten stickstoffhaltiger Nahrungsmittel fett werden, so nehmen nur gewisse Theile an Volumen zu etc.

„S. 94 schien mir zuletzt die *Möglichkeit* der Verwandlung des Fibrins in Fett auf eine nicht minder evidente Weise hervorzugeben, wenn Hr. Liebig sagt:

„„Da nun der Kohlenstoff der fetten Bestandtheile des Thierkörpers von den Nahrungsmitteln stammt, indem es keine andere Quelle giebt, die ihn liefern könnte, so ist klar, in der Voraussetzung, das Fett entstehe aus Albumin, Fibrin oder Caseïn, dass für je 120 Aeq. Kohlenstoff, die sich als Fett abgelagert haben, 26 Aeq. Sauerstoff austreten müssen; wenn das Fett aus Amylon entsteht, so würden aus diesem 90 Aeq., aus dem Zucker 100 Aeq. Sauerstoff abgeschieden werden müssen etc. . . . Mag nun das Fett in Folge der Zersetzung des Fibrins oder Albumins der eigentlichen Blutbestandtheile gebildet werden, mag es aus Amylon, Zucker oder Gummi entstehen, das Resultat der Zersetzung muss begleitet sein von einer Ausscheidung von Sauerstoff.““

„Aus diesen Stellen, fügt Hr. Edwards hinzu, musste ich nothwendig glauben, dass Hr. Liebig die *Möglichkeit* der Bildung des Fettes durch Desoxydation des Fibrins, ganz wie diess beim Amylon geschieht, angenommen habe, und ich gestehe, dass ich sie selbst heute noch nicht anders zu interpretiren weiss.“

Ich komme auf die nähere Erläuterung des letzten Citates in meinem Briefe zurück, kann aber mein Erstaunen nicht unterdrücken, dass Stellen, aus denen sich folgern liess, dass ich an die *Möglichkeit* der Erzeugung von Fett aus den stickstoffhaltigen Thierbestandtheilen glaube, mir als Ausdruck einer Theorie, welche einer Widerlegung werth zu achten war, unterlegt werden konnten.

Ich habe es aber nicht nur für möglich gehalten, dass Fett aus den Proteïngebilden erzeugt werden könne, sondern ich habe auch diese Möglichkeit vollständig dargethan, indem ich zeigte, S. 158, dass das Proteïn plus 8 At. Wasser die Elemente von Choloïdinsäure (von Fett) und Allantoïn oder Harnsäure und

Harnstoff enthält, dass ferner (S. 164) Proteïn plus Wasser plus Sauerstoff in Harnstoff, Fett und Kohlensäure sich umsetzen kann.

Alle diese Entwickelungen sind in dem zweiten Theile meines Buches enthalten, wo ich in Zusammenstellungen von Formeln den Process der Umsetzung anschaulich zu machen suchte; sie beziehen sich, wenn von Erzeugung von Fett hierbei die Rede ist, auf die Bildung und Umsetzung der Galle. Meinen theoretischen Ansichten über die Bildung des Fettes hatte ich ein ganzes Capitel im ersten Theil gewidmet, was mit diesen Formeln ausser aller Verbindung ist.

S. 97 bemerkte ich: „In einigen Krankheiten erleiden nachweisbar die amylonartigen Stoffe die Veränderungen nicht, die sie befähigen, den Respirationsprocess zu unterhalten oder in Fett überzugehen. In dem Diabetes mellitus wird das Amylon nicht weiter als in Zucker verwandelt, der, ohne Verwendung zu finden, aus dem Körper entfernt wird. Wir finden ferner in anderen Krankheiten, bei Leberentzündungen z. B., das Blut reich an Oel und Fett, und mit der Vorstellung, dass unter gewissen Bedingungen manche Bestandtheile der Galle in Fett metamorphosirt werden, steht die Zusammensetzung der Galle nicht in Widerspruch."

Die erste Stelle, welche Hr. Edwards p. 164 der franz. Ausgabe citirt, bezieht sich auf die Galle, allein er hat für gut befunden, den Vordersatz hinwegzulassen. Dieser heisst:

„Zur Erzeugung der Galle im Thierkörper gehört unter allen Umständen eine gewisse Menge Natron; ohne Gegenwart einer Natronverbindung kann sich keine Galle bilden. *Wenn das Alkali* (das Natron) *fehlt etc.*"

Vor der zweiten der von Hrn. E. citirten Stellen heisst es; „Die im Ueberschusse zugeführten *Blut*bestandtheile werden zu Fleisch, zu Bestandtheilen der Gebilde; Amylon und die stickstofffreien Materien verwandeln sich in Fett. *Wenn die Thiere auf Kosten stickstofffreier Nahrungsmittel fett werden, so nehmen nur gewisse Theile an Volumen zu* . . . . Das Volumen der Leber einer gemästeten Gans wird in diesem Falle grösser, in Folge einer Erweiterung der Zellen, welche ausgefüllt sind durch Fett."

In der französischen Ausgabe steht allerdings durch einen Druckfehler anstatt stickstoff*freier*, stickstoffhaltiger (*azotés*), allein aus dem ganzen Zusammenhang ergiebt sich ein Gegensatz, zu dem das Wort *stickstoffhaltig* gar nicht passt; allein solche Dinge mussten herhalten.

Wie es Hr. Edwards für möglich halten konnte, mir die Meinung zuzuschreiben, dass durch Desoxydation des *Fibrins*, eines Körpers welcher 17 p. C. Stickstoff enthält, *Fett*, worin der Stickstoff als Bestandtheil gänzlich fehlt, entstehen könne, ist mir völlig unbegreiflich.

Der Brief an Hrn. Edwards lautet wie folgt:

„Erlauben Sie mir, von Ihrer Unpartheilichkeit die Verbesserung einer Phrase anzusprechen, die Sie in der Sitzung vom 18. Sept. geäussert haben, in Hinsicht auf eine Ansicht über die Fettbildung im Thierkörper, welche ich niemals gelehrt habe. Sie sagen p. 545 der *Compt. rend.*: *Nichts in der Wissenschaft scheint mir demnach zu der Meinung zu berechtigen, mit Hrn Liebig zu glauben, dass das Fibrin in Fett übergehen könne.* Ich habe mir Mühe gegeben, um in meinem Buche den Ursprung der Meinung aufzufinden, die Sie mir leihen, denn jeder Unbefangene findet S. 88 bis 103, dass ich mich bemüht habe, darzuthun, dass die stickstofffreien Bestandtheile des Organismus aus den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung entspringen. P. 91 der franz. (S. 85 der deutschen) Ausgabe sagte ich: „Dem natürlichen Gange der Naturforschung gemäss, erschliessen wir rückwärts aus den genossenen Nahrungsmitteln die entstandenen Gebilde, aus den stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Blutes, und es ist diesem Gange völlig angemessen, die Beziehungen der stickstoff*freien* Nahrungsmittel zu den stickstofffreien Bestandtheilen des Thierkörpers festzustellen; ein enger Zusammenhang zwischen beiden kann nicht verkannt werden. Vergleichen wir in der That die Zusammensetzung des Amylons und der Zuckerarten mit der des Fettes, so etc.““

„Nachdem ich nun zeigte, dass der Zucker und das Amylon die nämlichen Verhältnisse an Kohlenstoff und Wasserstoff wie die fetten Körper enthalten und nur in dem Sauerstoffgehalte von einander abweichen, an welchem Zucker und Amylon reicher sind, so schloss ich hieraus, dass das Fett sich aus dem Zucker

durch ein Austreten von Sauerstoff bilde, der sich von dem Körper des Thieres in der Form von Kohlensäure oder Wasser trenne. Um mich noch klarer zu machen in Beziehung auf das, was ich unter dem Austreten des Sauerstoffes verstehe, zeigte ich S. 100, dass die Gährung oder die Spaltung eines Körpers in Kohlensäure und eine sauerstoffarme Substanz ganz gleichbedeutend sei einem Austreten von einem Theile ihres Sauerstoffes und einer Verbrennung von einem Theile der Substanz auf Kosten dieses Sauerstoffes."

„Ich sagte zuletzt ferner (gewiss nur für diejenigen, welche meine Ansicht nicht zu theilen geneigt wären) S. 93: Welche Ansicht man sich auch über die Erzeugung des Fettes bilden mag (die meinige war unzweideutig auseinandergesetzt) . . . . ., so muss man nothwendig schliessen, dass die verzehrten Nahrungsmittel einen Theil ihres Sauerstoffes abgegeben haben, denn sonst könnte keins derselben in Fett übergehen; ich gab sodann, um den Unterschied in dem Sauerstoffgehalte zu zeigen, die Formeln der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nahrungsmittel, die, verglichen mit dem Fett, für die nämliche Proportion Kohlenstoff weit mehr Sauerstoff enthalten, und zog zuletzt den ganz allgemeinen Schluss (für diejenigen, welche meine Ansicht über den Ursprung des Fettes nicht zu theilen geneigt wären), dass selbst in der Voraussetzung, das Fett entstünde aus Fibrin, Albumin und Caseïn, diese Bildung nicht stattfinden könne, ohne ein Austreten von Sauerstoff."

„Meine allgemeine Proposition war, dass jede Ablagerung von Kohlenstoff (von Fett) im Körper abhängig sei von einem Missverhältniss zwischen dem aufgenommenen Kohlenstoff und Sauerstoff, ein Satz, der unbezweifelbar ist."

„Nach dem Obigen ist es mehr als wahrscheinlich, dass Ihnen mein Buch unbekannt geblieben ist, ich bitte deshalb um Erlaubniss, es Ihnen durch meinen Verleger übersenden zu dürfen. Ich bitte Sie um die Gunst, Ihre Meinung berichtigen zu wollen, in dem Augenblicke, wo ich allen Grund habe, es für wahrscheinlich zu halten, dass das Fibrin die Elemente zur Bildung des Fettes liefern kann, denn nach einer Entdeckung, welche Hr. Dr. Wurz, ein sehr ausgezeichneter junger Chemiker in Strassburg, neuerlichst gemacht hat, verwandelt sich

das Fibrin, wenn es unter Wasser fault, zum grossen Theil in *Buttersäure* und in Ammoniak."

„Indem ich mich an Ihre Rechtlichkeit wende, wollen Sie aus diesem Schritt entnehmen, dass ich den festen Willen habe, eine öffentliche Discussion zu vermeiden, in deren Gefolge wir die wichtigsten wissenschaftlichen Fragen in den Koth gezogen sehen. Dieser Weg, den ich nur mit grossem Widerwillen einschlage, bleibt mir immer offen stehen. Gewiss finden Sie diese Ausdrücke nicht ungerecht oder am falschen Platze, wenn ich Ihre Aufmerksamkeit auf die Art und Weise lenke, welche gebraucht wurde, um den Schein des Lächerlichen auf meine Meinungen zu werfen."

„Sie erinnern Sich, dass nach der Ansicht und Behauptung der HHrn. Dumas, Boussingault und Payen die in dem Thierkörper sich anhäufenden Fettmassen nicht in dem Organismus erzeugt, sondern von Aussen zugeführt würden, dass sie als solche, nämlich als Fett, in den Pflanzen präexistirten. Ich habe diese Ansicht bestritten, und hierauf bezieht sich die Phrase in meinem Brief an die Academie (in der 14. Sitzung vom 2. August):

„*Ich läugne die Gegenwart von Thran (l'huile de poisson) und von Wallrath (blanc de baleine) in den Seepflanzen.*"

„Ich bitte wohl zu beachten, dass ich weder von Meerschweinen, noch von Wallfischen, sondern von der Präexistenz von Thran und Wallrath in den Seepflanzen gesprochen habe. Vergleichen Sie nun jetzt damit, was Hr. Payen aus dieser Phrase gemacht hat (*Annal. de chim. et de phys. T. VIII. p. 112*): „„Hr. Liebig citirt als Beispiele dieser Arten (grasfressender Thiere) die Wallfische und Meerschweine, aber die Naturforscher wissen, dass diese Thiere Fleischfresser sind, was beweist etc.""

„Ferner sagt Hr. Payen *Compt. r. Nr. 12*: „„Der Einwurf, den Hr. Liebig von dem Fettwerden der Wallfische und Meerschweine durch Pflanzen genommen hat, die sie in der Wirklichkeit nicht genossen, fällt von selbst ... etc." Was lässt sich nun, ich bitte Sie, gegen eine solche Unehrenhaftigkeit sagen, die sich selbst nicht scheut, mit Argumenten Parade zu machen, die unsere zehnjährigen Kinder in den Schulen lernen."

J. L.

Der vorhergehende Brief mag, wie es scheint, Hrn. Edwards überzeugt haben, dass ich, von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Blutes ausgehend, keine Theorie der Fettbildung zu begründen gesucht habe. Die Citate beweisen, wie er sagt, dass ich an die *Möglichkeit (possibilité)* geglaubt habe, dass *Fibrin, Albumin und Caseïn an der Bildung von Fett Antheil nehmen könnten.* Mein Glaube an die Möglichkeit (die sich in Formeln beweisen lässt) wurde also von diesen Herren von der Academie zu einer Theorie gestempelt, werth genug, um in Erwägung gezogen und widerlegt zu werden. In dem Worte *unmöglich*, als dem Gegentheil von möglich, in dem Sinne wie es von Hrn. Edwards von der Erzeugung einer stickstofffreien Substanz (von Fett z. B.) aus einer stickstoffhaltigen (aus Fibrin) gebraucht wird, liegt eine so zweifellose Sicherheit und Kenntniss der Vorgänge im Thierkörper, dass man es nur bedauern kann, dieses Wort hier angewandt zu sehen.

In der kurzen Zeit der Discussion über Ernährung und Fettbildung haben die HHrn. D., B. und P. viele Ansichten, die sie für *unmöglich* erklärten, später ganz wahrscheinlich gefunden, ja manche dieser unmöglichen Ansichten sind von ihnen zuletzt als bewiesene Wahrheiten anerkannt worden. Der Glaube an eine Möglichkeit lässt sich nicht angreifen oder widerlegen, eben weil er nicht zu vertheidigen ist, aber wie bemerkt, alle diese Dinge sind, wie es scheint, herbeigezogen worden, um die Academie über meine wahre Vorstellung über die Erzeugung des Fettes irre zu machen.

Ich gehe zur Besprechung von Nr. 4 des Resumé's der HHrn. Dumas, Boussingault u. Payen über. Nachdem ich diese Herren darauf aufmerksam gemacht hatte (*Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. XLV. 120*), dass die Kräuter und das Futter der Kühe keine Butter enthalten, sondern ein krystallinisches Wachs, verschieden von dem Bienenwachs, welches die grösste Aehnlichkeit mit der Substanz besitze, die Hr. Avequin von den Blättern des Zuckerrohrs gesammelt habe und welche Hr. Dumas *Cérosie* benannt hat, so erklärten sie in der Academie (*Compt. r. Nr. 7. p. 318*): dass ihnen das Vorhandensein dieses Wachses in den Pflanzen sehr wohl kekannt gewesen sei und sie jetzt annähmen, die fetten Säuren in dem Körper der Thiere ent-

stünden aus dem Wachs, in Folge einer Oxydation, die es während der Blutcirculation erleide. In einem Zeitraume von weniger als 14 Tagen war die Basis der französischen Fettbildungstheorie eine ganz andere geworden, die fetten Körper präexistirten also nicht mehr in den Pflanzen, sondern sie waren darin in der Form von einem Wachs enthalten, das je nach dem Zustande der Oxydation sich „in Stearinsäure oder Oelsäure verwandelte.“ Das Stearin in der Nahrung des Menschen verwandelte sich in Margarin und Oleïn, die in seinem Körper bleiben, das Oel in dem Samen des Mais verwandelte sich in dem Körper der Gans in Margarin. Zu diesen Widersprüchen und rein erdachten Umwandlungen kam noch, dass ich das Wachs, was die Kühe verzehrt hatten, unverändert in den Faeces mit allen seinen Eigenschaften wieder fand. Es ist schwer, bemerkte ich dagegen (*C. r. Nr. 14. p. 665*), zu begreifen, wie das Cerosie, das einen so hohen Schmelzpunct hat und nicht verseifbar ist, in die Blutcirculation übergehen kann (nach *Avequin, Ann. de ch. et de phys. T. LXXV* schmilzt das Cerosie bei 82° und erleidet nach Hrn. Dumas durch kochende concentrirte Kalilauge (p. 223) keine Veränderung).

Darauf entgegneten mir diese ausgezeichneten Chemiker, dass ich sehr Unrecht habe, das *Bienen*wachs für unverseifbar zu halten, denn seine Verseifbarkeit sei eine sehr alte Erfahrung, und gerade zu rechter Zeit habe Hr. Lewy gefunden, dass sich das Bienenwachs in Margarinsäure und Stearinsäure verwandeln lasse. Allein ich habe kein Wort von Bienenwachs gesagt, Niemand hat es bis jetzt in den Pflanzen als Bestandtheil nachgewiesen, und zur Vervollständigung des Wunders sind dann zuletzt alle Versuche des Hrn. Lewy falsch gefunden worden, denn aus Bienenwachs lässt sich weder Margarinsäure, noch Stearinsäure darstellen. Die Versuche des Hrn. Gerhardt, aus welchen sich kein Schluss auf die Natur des Wachses ziehen lässt, sind überdiess nur Wiederholungen von denen des Hrn. Ronalds, die viele Monate vorher in dem hiesigen Laboratorio gemacht worden waren.

Aber auch angenommen, dass das Wachs fähig sei, durch einen Oxydationsprocess in Fett überzugehen, wie liesse sich nun die Erzeugung des Wachses aus Zucker in dem Körper der Bienen erklären?

Hierauf war sogleich die folgende sinnreiche Antwort da (*C. r. Nr. 14. p. 665*): „Mit den Bienen verhält es sich wie mit einer Amme. Wenn diese letztere in ihrer Nahrung das Fett und Proteïn findet, welche zur Milchbildung nöthig sind, so erzeugt sie für den Säugling die Milch und ihre Gesundheit erhält sich. Wenn ihr aber die fette und albuminöse Nahrung entzogen wird, *so fährt sie ohne Zweifel fort, Milch zu erzeugen*, allein in diesem Falle geschieht es auf Kosten ihrer eignen Substanz, dass sich Milch erzeugt."

Alles diess ist höchst merkwürdig, man sieht sich in einen Kreis versetzt, der keinen Anfang und kein Ende hat. In der Kuh soll das Fett aus Wachs entstehen, und in den Bienen, die mit Zucker gefüttert werden, soll sich ihr Fett in Wachs verwandeln!

Gegen Nr. 6 bemerke ich, dass ich die Erzeugung des Fettes im Thierkörper abgeleitet habe von Zucker und Amylon, im Allgemeinen von den stickstofffreien Nahrungsmitteln, und da das Fett angesehen werden kann als eine Verbindung von einer fetten Säure mit Glyceryloxyd und letzteres keinen Stickstoff enthält, so kann es meiner Ansicht nach aus keiner andern Quelle stammen. Ueber die Erzeugung von Fett in den *Pflanzen* habe ich bis jetzt kein Wort drucken lassen. Meine Bemerkung, dass sich in den fetten Körpern Kohlenstoff und Wasserstoff in dem constanten Verhältnisse einer gleichen Anzahl von Aequivalenten dieser Elemente befindet, hat Hrn. Dumas zur Aufstellung eines schönen Gesetzes über die Constitution einer Reihe von fetten Säuren geführt, wofür er in sofern erkenntlicher hätte sein können, wenn er sich etwas näher an die Wahrheit meiner Entwickelungen gehalten hätte.

Zu Nr. 7 ist der Anfang bemerkenswerth; die HHrn. D., B. u. Payen sagen: „*Mons. Liebig, par suite de la discussion, regarde aujourd'hui le sucre comme la principale source de matière grasse pour les herbivores*;" also erst heute, im Mai 1843, in Folge der Erleuchtungen, die mir von den HHrn. D., B. und P. geworden sind, betrachte ich den Zucker als die Hauptquelle der Fettbildung. Mein Buch ist in Frankreich im October 1842 erschienen, in Deutschland erschien es im April desselben Jahres. Als Reclamation wäre alles dieses nicht des Erwähnens werth, allein da ich einmal begonnen habe, das Ver-

fahren der drei Alliirten zu charakterisiren, so muss ich [illegible] darauf zurückgehen, was sie im Jahre 1842 und Anfang [illegible] für Meinungen hatten. In den *Ann. de chim. et de phys.* [illegible] *Série, T. IV. p. 208* liest man in einer Anmerkung zu [illegible] Abhandlung über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel wie folgt:

„Hr. Liebig glaubt, dass die grasfressenden Thiere Fett *erzeugen* aus Zucker oder Amylon, während die HHrn. Dumas und Boussingault als allgemeine Regel festsetzen, dass die Thiere, welcher Art sie auch seien, *weder Fett noch irgend einen organischen Nahrungsstoff erzeugen* und dass sie alle ihre Nahrungsmittel, gleichgültig ob zuckerige, amylonartige, fette oder stickstoffhaltige, dem Pflanzenreiche entlehnen."

„Wäre die Behauptung des Hrn. Liebig richtig, so würde die von den HHrn. Dumas und Boussingault gezogene allgemeine Formel aus der chemischen Statik beider Reiche *falsch* sein."

Vergleichen wir nun damit, was diese Herren am 13. Febr. 1843 (*C. r. p. 349*) sagen: „Seitdem man weiss, dass das Kartoffelfuselöl in dem Branntwein des Weintraubenmarkes, im Getreidebranntwein und in dem Branntwein, der aus den Rübenzuckermelassen gewonnen wird, zugegen ist, scheint die Gewissheit, dass dieses Oel ein Product der Gährung ist, vollkommen zu sein."

„Es ist deshalb möglich, dass in dem Verdauungsacte der Zucker in ein gleiches oder mehr verdichtetes Oel (einen Alkohol der Aethal-, der Margarinsäure etc.) übergeht und in dieser Weise an der Bildung des Fettes bei den Grasfressern Antheil nimmt; chemisch gesprochen, steht wenigstens dieser Ansicht nicht das Geringste entgegen."

„Es ist deshalb nicht möglich, die Anhäufung von Fett in den Carnivoren anders zu erklären, als durch die Annahme, dass es ihnen durch die Herbivoren zugeführt wird. Aber wenn es sich um letztere handelt, angenommen, dass sie das in den Pflanzen vorhandene Fett zu ihrem Nutzen verwenden, so kann man voraussetzen, dass *sie eine gewisse Quantität erzeugen, mittelst einer besondern Gährung des Zuckers, welcher einen Theil ihrer Nahrung ausmacht.*"

Diess ist nun buchstäblich die Vorstellung, die ich über die Fettbildung zu begründen gesucht habe, eine Ansicht, welche

von den HHrn. D., B. und P. mit so grosser Heftigkeit bekämpft wurde. Man wird bemerken, dass bei dieser Gelegenheit die Ansicht, dass das Kartoffelfuselöl ein Product der Gährung sei, von den französischen Chemikern angenommen wird. Ich hatte vor drei Jahren diese Meinung ausgesprochen, und in meinem Aufsatz über die Fettbildung (*Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 45*), welchen ich genannten Herren lange vor der oben erwähnten Sitzung vom 13. Febr. zusandte, findet man S. 123 folgende Stelle: „Es verhält sich damit (der Präexistenz des Fettes in den Pflanzen) wie mit der Ansicht des Hrn. Payen, dass das Fuselöl der Kartoffeln fertig gebildet in den Kartoffeln enthalten sei; jetzt, nachdem man gefunden hat, dass die letzten Sirupe von der Bereitung des Rübenzuckers in der Branntweinbrennerei eine reichliche Quantität Fuselöl liefern, wird wohl Niemand mehr an seiner Bildung in dem Processe der Gährung zweifeln können."

Hr. Payen schrieb mir nämlich am 11. April 1841, nachdem ihm meine Ansicht über die Erzeugung des Kartoffelfuselöls bekannt geworden war, Folgendes: „Ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, die Präexistenz des Kartoffelfuselöls zu bewahrheiten; es genügt, 5 Kilogr. Kartoffelstärke mit 10 Litern Alkohol auszuwaschen und den Alkohol abzudestilliren; die gewonnenen Rückstände lieferten $2\frac{1}{2}$ Gr. Kartoffelfuselöl, welches eine fette krystallinische Materie beigemischt enthielt."

Ich habe diese Mittheilung damals der Bekanntmachung nicht werth gehalten, weil es gar keines Beweises für ihre Unrichtigkeit bedurfte, denn zwei und ein halbes Gramm Kartoffelfuselöl, gelöst in 10 Litern Alkohol, können bei der Destillation nicht im Rückstande bleiben, ja, wenn diese 10 Liter Alkohol mit drei Viertel Pfund Fuselöl absichtlich versetzt werden, so bleibt nach der Destillation kein Milligramm Fuselöl zurück.

In Beziehung auf die erwähnte allgemeine Regel der chemischen Statik der beiden Reiche bemerkte ich gegen Hrn. Dumas (*Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 45. S. 124*) unter anderem Folgendes: „So wenig wie sich also in dem Körper der fleischfressenden Thiere Milchzucker bilden kann (die Hundemilch enthält nach Simon keinen Milchzucker), so wenig kann sich Fett in ihrem Organismus erzeugen, eben weil sie ausser Fett kein stickstofffreies Nahrungsmittel geniessen."

Nachdem Hr. Dumas diese Phrase in meinem Aufsatz gelesen hatte (*s. C. r. vom 6. März*), sagte er in der Sitzung vom 3. April (*C. r. 667*) Folgendes:

„Ich habe in meinem vorjährigen Cursus an der *École de médecine* nach bis jetzt ungedruckten Versuchen, die mir mitgetheilt wurden und über die ich das Detail in der nächsten Sitzung geben werde, angenommen, dass sich der Milchzucker durch eine besondere Art von Gährung aus dem Rohrzucker bilden könne. Ich habe daraus natürlicherweise gefolgert, dass hierauf sein Ursprung in der Milch der Grasfresser beruhe, und dass die Milch der Fleischfresser keinen Milchzucker enthalten könne.“

Da nun die nächste Sitzung und viele darauf folgende vorübergegangen sind, ohne dass uns Hr. Dumas die merkwürdige Umwandlung des Rohrzuckers in Milchzucker im Detail beschrieben hat, so muss sie wohl auf einer Täuschung beruht haben, denn bis jetzt ist es nur umgekehrt gelungen, den Milchzucker nämlich in Traubenzucker umzuwandeln. Diese Mittheilung hatte offenbar nur den Zweck, sich vorläufig in den Besitz der Entdeckung zu setzen, dass in der Milch der Fleischfresser der Milchzucker fehle, denn wäre es blos um die Thatsache zu thun gewesen, so liesse sich nicht einsehen, warum er nicht ganz einfach sich begnügte, die Angabe von Simon, die ihm wohl bekannt war, zu citiren.

Dem 8. Artikel des Resumé's stehen die eigenen Versuche des Hrn. Boussingault (*Ann. de ch. et de phys. T. LXXXI. p. 75*), welche ganz ohne vorgefasste Meinungen angestellt sind, ganz entscheidend entgegen; es sind neuerdings viele Versuche von Playfair gemacht worden, die keinen Zweifel darüber lassen, dass die im Organismus der Kuh erzeugte Butter mehr wie die zehnfache Quantität der in ihrer Nahrung enthaltenen, in Aether löslichen Materien beträgt. Ich halte es zuletzt für interessant genug, eine Stelle aus einem Briefe vom 22. Juni 1843 des Hrn. Demesmay, eines der ausgezeichnetsten Rübenzuckerfabricanten in Templeuve bei Lille, mitzutheilen, da sich hieraus die wichtigsten Schlüsse und Anwendungen ergeben: „Die HHrn. Dumas, Boussingault u. Payen nehmen an, dass sich die Butter fertig gebildet in den Pflanzen befinde, und geben dabei zu, dass sich mehr Butter erzeuge,

wenn in der Fütterung der Kühe die Kartoffeln durch Runkelrüben ersetzt werden, welche nach ihrem eignen Geständniss nicht mehr Fett wie die Kartoffeln enthalten! *Sie* haben darauf aufmerksam gemacht, dass in den Faeces eine gewisse Quantität der in der Nahrung enthaltenen, in Aether löslichen Materien wieder austritt, und mir ist es in meiner langen Praxis noch nicht vorgekommen, dass am Ende der Milchgewinnung die Kuh nicht 20-30 Kilogr. mehr Talg enthalte als im Anfang des Kalbens."

„Seit einigen Monaten habe ich 2-3 Kilogr. Oelkuchen, welche 10-15 p. C. Oel enthalten, durch ein gleiches Gewicht Rübenzucker-Melasse ersetzt, und obwohl die Milch- und Butterausbeute sich im Anfang verminderte, weil der Magen der Kühe anfänglich die Melasse nicht gut verdaute, so dauerte es doch nicht lange, dass sich die alte Quantität wieder einstellte, ja es wurde häufig noch etwas mehr gewonnen."

„Ohne mich auf eine theoretische Auseinandersetzung einzulassen, kann ich auf das Bestimmteste versichern, dass ich niemals eine so schnelle Mästung und eine so reichliche Milcherzeugung erzielt habe, als seit der Zeit, wo ich die Oelkuchen durch eine zuckerige Materie ersetzte."

„Diese Versuche sind angestellt mit 8 Milchkühen und mit 50 Kühen, welche in Mästung standen."

Zum Beschlusse dieser langen Note wird man sich erinnern, dass in der Zwischenzeit Hr. Pelouze die schöne Entdeckung der Erzeugung der Buttersäure durch Gährung gemacht hat, und alle theoretischen Discussionen über die Fettbildung haben ein Ende durch die folgende Erklärung der HHrn. Dumas und Edwards in den *Compt. rend.* vom 18. Sept. 1843:

„Aber die Thatsachen, welche wir auseinandergesetzt haben, scheinen uns klar zu zeigen, dass unter dem Einfluss einer Fütterung, die aus reinem Honig bestand, die Bienen wirklich *Wachs* erzeugen."

„Die Erzeugung des Wachses geschieht hiernach in Folge eines wahren Secretionsprocesses, und in dieser Beziehung müssen die Ansichten älterer Naturforscher, welche Einer von uns (Hr. Dumas) angenommen hatte, verworfen werden. Die schöne Beobachtung des Hrn. Huber über die Verwandlung des Zuk-

kers in Wachs findet somit ihre Bestätigung, und wir schätzen uns glücklich, die Zweifel beseitigt zu haben etc.“

Gegen diese Erfahrung hat, wie man sich leicht denken kann, Hr. Payen auf das Lebhafteste protestirt und die Erklärung abgegeben, dass er den Ochsen und Kühen das Vermögen vorbehalten wissen wolle, aus Blattgrün und Cerosie Talg und Butter zu erzeugen, eine Fähigkeit, die diesen Thieren, so wie Hr. Payen sagt, nach genauen und entscheidenden Versuchen, welche seit 25 Jahren mit Tausenden von Thieren von ihm *nicht* gemacht worden sind (*C. r.* Sitzung vom 18. September, p. 540), zukommt! Mit den eigenen Versuchen des Hrn. Payen verhält es sich wie mit seiner Darstellung des Kartoffelfuselöls aus Kartoffelstärkemehl; er nimmt zuerst eine Ansicht als richtig an und gestattet alsdann seinen Versuchen, ganz entscheidende Beweise dafür zu liefern. Wäre ein anderer Chemiker z. B. glücklich genug gewesen, aus Kartoffelstärkemehl direct und ohne Gährung Fuselöl darzustellen, ich glaube dass kein Beweis in der Welt fähig gewesen wäre, diesen von der Bildung desselben durch Gährung und seiner Nichtexistenz in den Kartoffeln zu überzeugen.

Alle exclusiven Grundsätze, so wie sie auf ein ungleiches Productionsvermögen in den verschiedenen Thierclassen bezogen werden, verlieren ihrer Allgemeinheit halber allen Werth. Einem fleischfressenden Thier geht die Fähigkeit, Fett in seinem Organismus zu erzeugen, nicht ab, aber es erzeugt aus seiner gewöhnlichen Nahrung kein Fett, weil die Stoffe darin fehlen, die sich zur Umwandlung in Fett eignen. So hat man lange die Hippursäure als einen charakteristischen Bestandtheil des Harns vieler Herbivoren angesehen; aber in einer neueren Untersuchung, die ich darüber anstellte, hat sich ergeben, dass der Harn des Menschen, welcher gemischte Nahrung geniesst, als nie fehlenden Bestandtheil die nämliche Säure enthält, wie in der nächsten Zeit näher belegt werden soll.

LXI.

Ueber den Spadaït, eine neue Mineralspecies, und über den Wollastonit von Capo di bove.

Vom

Prof. Dr. v. KOBELL.

(Aus den Gelehrten Anzeigen der königlich baierischen Academie der Wiss., vom 18. Decbr. 1843.)

Im vorigen Sommer erhielt ich durch den Monsignore Medicis Spada in Rom ein Mineral, von welchem derselbe vermuthete, dass es neu sei, und mich ersuchte, eine chemische Analyse damit vorzunehmen. Ich habe dieses gethan und das Resultat bestätigt die Vermuthung. Da mir Herr Medicis Spada seit mehreren Jahren als ein eifriger Forscher in der Mineralogie bekannt ist, und diese Wissenschaft seinen Bemühungen manche interessante Kenntniss, namentlich der vulcanischen Erzeugnisse der Umgegend von Rom, verdankt, so benenne ich demselben zu Ehren das neue Mineral *Spadaït*. Es findet sich am *Capo di bove* bei Rom. Der Spadaït bildet kleine, derbe und dichte Massen und ist mit krystallinischem Wollastonit innig verwachsen.

Der Bruch ist unvollkommen muschlig und splittrig. Die Farbe licht röthlich, in's Fleischrothe sich ziehend. Strich weiss. Durchscheinend; wenig glänzend und schimmernd, fettartig.

Härte 2,5; milde.

Vor dem Löthrohre schmelzbar = 4 bis 4,5 zu einem emailähnlichen Glase.

Giebt im Kolben eine merkliche Quantität Wasser, welches keine alkalische Reaction zeigt, aber etwas brenzlich riecht. Durch das Glühen nimmt er eine schwach-grauliche Farbe an, wie viele Talkerdesilicate.

Von concentrirter Salzsäure wird das Pulver leicht zersetzt und hinterlässt einen schleimigen Rückstand von Kieselerde.

Das Resultat der Analyse, welche mit 30 Gran angestellt wurde, war:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	56,00	29,09	
Talkerde	30,67	11,86	12,01
Eisenoxydul	0,66	0,15	
Thonerde	0,66		
Wasser	11,34	10,03	
	99,33.		

Wenn man, wie in anderen Talkerdesilicaten, ein Talkerdehydrat im Spadaït annimmt, so theilen sich die Sauerstoffmengen einfach auf folgende Weise:

	Sauerstoff.	
Kieselerde	29,09	
Talkerde des Silicats	9,60	12,0
Talkerde des Hydrats	2,40	
Wasser	10,00,	

und es ergiebt sich daraus die Formel $4\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{Mg}\ddot{H}_4$, wornach berechnet in 100 Th. enthalten sind:

Kieselerde	57,02
Talkerde	31,88
Wasser	11,10
	100,00.

Der Spadaït gehört demnach zu den wasserhaltigen Talksilicaten, von welchen in der neuern Zeit mehrere neue Species aufgefunden wurden. Zur Vergleichung seien dieselben hier nach ihren Formeln zusammengestellt.

$2\,Mg\,Si_2 +$ aq., Pikrosmin,
$3\,Mg\,Si_2 + 2$ aq., Pikrophyll,
$Mg\,Si_2 + 3$ aq., Aphrodit.

$4\,Mg\,Si +$ aq., Villarsit,
$Mg_2\,Si_3 + 4$ aq.? Dermatin,
$Mg\,Si_3 + 2$ aq., Meerschaum.

$Mg\,Si + 2\,Mg\,aq_2$, Nemalit.

$2\,Mg\,Si_2 + Mg\,aq_2$, Serpentin,
$2\,Mg\,Si_2 + Mg\,aq_3$ Hydrophit.

$3 Mg\ Si_2 + Mg\ aq.$, Antigorit,

$3 Mg\ Si_2 + Mg\ aq_3$, Chrysotil (von χρυσός, Gold und τίλος Faser). So nenne ich den bisherigen schillernden Asbest von Reichenstein und anderen Orten, damit er vielleicht dann eher vom Asbest, wohin er nicht gehört, getrennt wird, was meiner Analyse ungeachtet in einigen mineralogischen Werken noch nicht geschehen ist.

$4 Mg\ Si_2 + Mg\ aq_4$, Schillerspath,

$4 Mg\ Si_3 + Mg\ aq_4$, Spadaït.

Der Wallastonit, mit welchem der Spadaït verwachsen vorkommt, ist schon seit langer Zeit bekannt, aber chemisch bisher noch nicht genau untersucht worden. Ich stellte daher eine Analyse damit an und erhielt nachstehendes Resultat:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	51,50	26,73
Kalkerde	45,45	12,72
Talkerde	0,55	0,21
Wasser	2,00	1,77
	99,50.	

Ich konnte nur 20 Gran zur Analyse verwenden; gleichwohl zeigte dieselbe, dass das Mineral mit der bekannten Mischung des Wollastonits übereinstimmt.

Auch die Schmelzbarkeit und das Gelatiniren ist dem Verhalten des gewöhnlichen Wollastonits ganz gleich. Was die Krystallisation betrifft, so habe ich einige Krystalle mit äusseren Flächen beobachtet, ähnlich denen, welche von Monticelli und Covelli im *Prodromo della Mineralogia Vesuviana* abgebildet worden sind. Die Flächen waren aber so rauh, dass sie kaum mit einiger Sicherheit gemessen werden konnten. Auf den ersten Anblick haben die Krystalle die Gestalt eines rhombischen Prisma's mit der Endfläche und makrodiagonalen Fläche. Der Winkel der letztern *r* mit den anliegenden des Prisma's beträgt ungefähr 160°, wonach die Winkel des rhombischen Prisma's 140° und 40° betragen würden. Was als gerade angesetzte Endfläche erscheint, zeigt sich bei genauerer Untersuchung als eine schief angesetzte Fläche, welche mit der Fläche *r*, worauf sie ruht, einen Winkel von $95\frac{1}{2}$° bildet. Nach *r*

und nach der Endfläche gehen vollkommene Blätterdurchgänge, die gewöhnlich am Wollastonit beobachteten, welche nicht gleicher Art sind und deren Winkel 95° 18′ von G. Rose, 95° 25′ von Mohs und 95° 20′ von Naumann angegeben werden.

Der Wollastonit soll seiner Mischung nach mit dem Augit isomorph sein, und in Rücksicht hierauf hat man bisher die Spaltungsflächen als analog mit denen des Augits genommen und die Differenz im Winkel derjenigen gleich gehalten, welche z. B. Kalkspath und Magnesit zeigen. Es wäre aber wohl möglich, dass mit einer veränderten Stellung der Gestalt des Wollastonit's eine grössere Uebereinstimmung mit dem Augit sich herausstellen liesse. Ich will wenigstens für künftige Forschungen auf Einiges hier aufmerksam machen. Dass die vollkommenen Blätterdurchgänge am Wollastonit nicht den Seitenflächen eines Hendyoëders, wie am Augit, entsprechen, dürfte aus ihrer physikalischen Ungleichartigkeit zu entnehmen sein, wie diese auch von Mohs, Naumann und Anderen angegeben wird. Da der Winkel, welchen sie mit einander bilden, nicht 90° beträgt, so können sie auch nicht dem Prisma entsprechen, welches die orthodiagonale und klinodiagonale Fläche am Augit bilden; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass *eine* dieser Flächen einer Schiefendfläche angehöre. Die oben beschriebenen Krystalle lassen sich als klinorhombische Combinationen ansehen, und zwar als Combinationen eines verticalen Prisma's von 140° mit der orthodiagonalen Fläche und mit einer unter 84° 30′ zur Axe geneigten Schiefendfläche.

Es findet sich nun am Augit das Prisma ∞ P 3 mit dem Winkel von 141° 22′ und an den Diopsiden, noch mehr am Diallage, sind deutliche Blätterdurchgänge nach der orthodiagonalen Fläche zu beobachten. Das freilich nur annäherungsweise zu messende Prisma des Wollastonits könnte diesem Prisma des Augits entsprechen und der neue Blätterdurchgang bekäme dann die Deutung der orthodiagonalen Fläche. Der zweite Blätterdurchgang würde aber einer Schiefendfläche entsprechen. Die gewöhnliche Endfläche am Augit ist zur Axe unter 74° 37′ geneigt, diejenige des Wollastonits hat, mit Annahme von Rose's Messung, die Neigung von 84° 42′. Die Cotangenten dieser Winkel verhalten sich aber so nahe wie 3 : 1, dass bei den unvollkommenen Messungen diese Neigung angenommen werden könnte.

Es wäre dann der Wollastonit dadurch vom Augit verschieden, dass er einen Blätterdurchgang nach dieser Endfläche zeigt, obwohl sich auch Spuren von Blätterdurchgängen finden, welche wahrscheinlich der gewöhnlichen Endfläche des Augits entsprechen. Uebrigens kommen an diesem Wollastonit auch Zwillingsbildungen vor, wo, nach der beschriebenen Stellung, die Zusammensetzungsfläche die orthodiagonale Fläche ist, wie häufig beim Augit beobachtet wird.

LXII.

Ueber das Anlaufen einiger Erze mit bunten Farben unter dem Einflusse des galvanischen Stroms.

Vom
Prof. Dr. v. KOBELL.

(Aus den Gelehrten Anzeigen der königlich baierischen Academie der Wissenschaften.)

Bei Untersuchung der Leitungsfähigkeit einiger Mineralien habe ich ein seltsames Anlaufen von Farben unter dem Einflusse des galvanischen Stroms am Kupferkies und Magnetkies beobachtet. Mit dem negativen Pole in Berührung, nehmen sie in einer Auflösung von Kupfervitriol die Farbe des Stahls an, ehe sie sich ganz mit Kupfer belegen. Am deutlichsten kann man diese Erscheinung beobachten, wenn man den Versuch dahin abändert, dass man in eine nicht zu concentrirte Auflösung von Kupfervitriol ein Zinkblech legt und zugleich, darauf ruhend, ein Stück Kupferkies oder Magnetkies. In ein paar Secunden sind sie angelaufen, besonders schön der Kupferkies. Die Farbe ist ein violetter Kupferschimmer, und einige Augenblicke später ist das Stück mit glänzendem Kupfer überzogen. Wird das angelaufene Stück im rechten Moment herausgenommen, abgewaschen und getrocknet, so behält es die angelaufene Farbe, verändert sie aber nach einigen Stunden in Roth, glänzendes Blau u. s. w., ganz so, wie man zuweilen natürlichen Kupferkies angelaufen findet.

Mit dem Eisenkies $\overset{''}{F}e$ gelingt solches nicht und man kann auf diesem Wege sogleich Eisenkies und Kupferkies von einander unterscheiden.

Ohne Einwirkung einer galvanischen Action zeigt sich in Kupfervitriol kein Anlaufen. Ob die Farbe eine Erscheinung einer dünnen Kupferschicht, oder eine durch unterbrochenen Anflug hervorgebrachte Beugungserscheinung, oder welches sonst ihre Ursache sei, wage ich zur Zeit nicht zu bestimmen, es ist übrigens nicht wahrscheinlich, dass sie von einer Oxydation herrühre. In Aetzammoniak und concentrirter Salzsäure verschwinden diese Farben des Kupferkieses zwar bald, in gewöhnlich verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure aber halten sie sich lange, so dass eine wohl hundert Mal grössere Menge von Kupferoxyd weit früher aufgelöst wird.

In Blei-, Zinn- und Silberauflösungen entstehen diese Farben nicht, eben so wenig in verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge u. dgl. Der Arsenikkies zeigt unter denselben Umständen keine solchen Farben, obwohl er im Uebrigen wie die anlaufenden Mineralien mit Kupfer belegt wird; auch beim Eintauchen guter Leiter habe ich, selbst bei langsamem Belegen, niemals ein Anlaufen beobachtet.

LXIII.

Ueber den Diallage von Grossarl im Salzburgischen.

Vom

Prof. Dr. v. KOBELL.

(Aus den Gelehrten Anzeigen der königlich baierischen Academie der Wissenschaften.)

Unter dem Namen Diallage hat man bisher eine grosse Anzahl von Mineralien begriffen, welche zwar dieselben Krystallisations- und Spaltungsverhältnisse besitzen und auch derselben allgemeinen chemischen Formel, mit einem Worte, derselben chemischen Formation gehören, welche sich aber in den speciellen Mischungsverhältnissen und der damit zusammenhängenden Schmelzbarkeit auffallend unterscheiden. Während die einen fast unschmelzbar sind und gegen 30 p. C. Talkerde mit sehr wenig Kalk enthalten, sind andere ziemlich leicht schmelzbar, und es verringert sich der Talkerdegehalt fast auf



die Hälfte, wogegen in demselben Verhältnisse der Gehalt an Kalkerde zunimmt. Es können aber zwei Mineralien, wovon das eine fast unschmelzbar, das andere dagegen nicht viel strengflüssiger ist als Almandin, nicht wohl zu einer und derselben Species gehören, und dieselben Unterscheidungen, wie sie z. B. der speciellen Mischungsverhältnisse wegen bei den Granaten gemacht wurden, müssen auch bei den Diallagen gemacht werden. Was gewöhnlich Diallage genannt wird, besteht aus wenigstens zwei Species. Da man nicht immer auf die Schmelzbarkeit der analysirten Proben Rücksicht genommen hat, so habe ich mit einem Diallage von Grossarl, welcher zu den leichtflüssigen gehört, eine Analyse vorgenommen. Dieser Diallage besitzt eine licht graue Farbe und starken metallähnlichen Perlmutterglanz auf den vollkommenen Spaltungsflächen; er zeigt nicht die Festigkeit des Zusammenhanges, wie die Broncite z. B. von Kraubat und aus dem Bayreutischen, und ist leicht zersprengbar und zerbrechlich. Das spec. Gew. = 3,2. Er bildet mit dichtem Epidot einen eigenthümlichen Gabbro.

Die Analyse gab:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	50,20	26,08	
Thonerde	3,80	1,77	
Kalkerde	20,26	5,69	} 13,94
Talkerde	16,40	6,34	
Eisenoxydul	8,40	1,91	
Spur von Manganoxydul			
	99,06 *).		

Die Analyse stimmt mit mehreren von **Köhler** angegebenen überein, und es ist nicht zu zweifeln, dass diese von ihm untersuchten Diallage auch eben so schmelzbar waren, wie denn auch ein Diallage aus dem Gabbro von Marmels in Graubündten dasselbe Verhalten zeigt. Mit der Zunahme der Talkerde verringert sich die Schmelzbarkeit, wie in den Broncíten von Kraubat, Ultenthal und Peterberg. Für die meisten schmelzbaren Diallage ist in der Mischung die Verbindung $\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right\}Si_2$ vor-

*) Der Sauerstoff der Kieselerde beträgt das Doppelte von dem

herrschend, für die sehr strengflüssigen und fast unschmelzbaren $MgSi_2$ oder $\left.\begin{matrix}Mg\\f\end{matrix}\right\} Si_2$.

Um nicht neue Namen zu geben, schlage ich vor, für die kalkreiche Species den Namen Diallage beizubehalten, mit dem Namen Bronzit aber diejenige Species zu bezeichnen, in welcher der Kalk nur in geringer Quantität vorhanden ist oder auch ganz fehlt. Beide Species sind leicht zu unterscheiden, da die Schmelzbarkeit des so bestimmten Diallage nach meiner Scala 3,5, die des Bronzits aber 6 beträgt.

Eine dritte, ebenfalls leicht schmelzbare Species dürften die eisenreichen Hypersthene bilden. Es wäre sehr wünschenswerth, wenn den Verhältnissen der Schmelzbarkeit, welche zur Bestimmung und Unterscheidung der Mineralien überhaupt so wichtig sind, künftig mehr Aufmerksamkeit geschenkt würde, als bisher geschehen ist.

LXIV.

Ueber die grüne Farbe des Serpentins.

Von

Dr. A. VOGEL jun. in München.

Die grüne Farbe des Serpentins, so wie vieler anderer grüner talkhaltiger Felsarten, wird den damit angestellten Analysen zufolge einem Gehalte an Chrom zugeschrieben. Diese bisherige Ansicht schien durch eine Arbeit von Professor Ficinus in Dresden *) verändert werden zu müssen, welcher seinen Versuchen mit Zöblitzer Serpentin gemäss behauptet, dass der Serpentin seine Färbung nicht dem Chrom, sondern einem Vanadingehalte verdanke.

Bei dem häufigen Vorkommen der Serpentins müsste uns dieses Mineral demnach eine erwünschte Gelegenheit geben, das bisher noch seltene *Vanadin* in nicht unbedeutender Menge

---

der Basen, wenn man zu jener noch den Sauerstoffgehalt der Thonerde rechnet. Auch bei anderen Diallagen zeigt sich dieses Verhältniss.

*) S. dies. Journ. Bd. XXIX. S. 491: „Die bisherige Ansicht, als verdanke der Serpentin seine Färbung einem Gehalte an Chrom, wird sich demnach ändern müssen, so dass man *statt Chrom Vanadin* zu setzen hat."

darzustellen, da nach Ficinus's Angabe aus 3 Unzen Serpentin mehrere Gran vanadinsaures Ammoniak gewonnen wurden. Diese Rücksicht veranlasste mich, die von Ficinus mitgetheilten Versuche zu wiederholen und den Serpentin auf Vanadingehalt näher zu prüfen, um so mehr, da Hr. Prof. H. Rose aus Berlin bei seinem letzten Aufenthalte in München mir mittheilte, dass er in der Präparatensammlung seines Hrn. Vaters ein kleines Glas grünes Chromoxyd, aus dem Serpentin dargestellt, besitze.

Ich bediente mich zu meinen Versuchen eines schön hellgrünen Serpentins. Derselbe wurde, möglichst fein gepulvert und gesiebt, mit dem gleichen Gewichte Salpeter und dem doppelten Gewichte kohlensaurem Natron mehrere Stunden lang einer heftigen Glühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse gestossen und mit kochendem Wasser ausgezogen. Das Wasser nahm davon eine grünliche Farbe an, welche indess nach dem Filtriren in's Gelbe überging. Lässt man die grüne Lösung in einem offenen Gefässe an der Luft stehen, so färbt sie sich ebenfalls in kurzer Zeit gelb, indem ein braunes Pulver, welches Eisenoxyd ist, zu Boden fällt. Es scheint daher die grüne Färbung von einer während der anhaltenden Glühhitze sich bildenden höhern Oxydationsstufe des Eisens herzurühren. Bei dem Neutralisiren mit Salpetersäure setzte sich eine bedeutende Menge Kieselerde in feinen Flocken zu Boden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun bis zur Trockne abgeraucht, geglüht und wieder in Wasser gelöst, wodurch eine dunkelgelbe neutrale Lösung gebildet wurde. Diese gab mit *Nitras argenti* einen rothen, mit Chlorbaryum, wie auch mit essigsaurem Bleioxyd, einen gelben Niederschlag, wurde durch schweflige Säure grün gefärbt und durch Hydrothionsäure gänzlich entfärbt. Diese den chromsauren Salzen eigenthümlichen Reactionen sind jedoch dem Verhalten der vanadinsauren Salze zu ähnlich, um aus ihnen allein einen sichern Schluss ziehen zu können. Ich suchte daher das Chromoxyd aus dem Serpentin isolirt darzustellen. Zu dem Ende wurde die oben beschriebene gelbe Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul präcipitirt; es entstand ein rother Niederschlag, welcher, getrocknet und in einem offenen Tiegel geglüht, ein grünes Pulver zurückliess. Dieses schmolz mit Salpeter zu einer gelben, in Wasser leicht löslichen Masse. Vor dem Löthrohre gab es mit

Borax ein grünes, auch bei längerem Glühen unveränderliches Glas und verhielt sich überhaupt ganz wie Chromoxyd. Enthielte nun der von mir untersuchte Serpentin so viel Vanadin, dass daraus seine grüne Färbung erklärt werden könnte, so hätte bei der angegebenen Operation statt des grünen Pulvers ein rothes, nämlich Vanadinsäure, zurückbleiben müssen.

Ganz dieselben Resultate erhielt ich bei der Behandlung von schwarzem Serpentin, aus welchem ich ebenfalls auf die oben angegebene Weise grünes Chromoxyd darstellte.

Die von Prof. Ficinus angegebenen Versuche habe ich zwar zum Theil bestätigt gefunden; da sich aber ihre Resultate meistens nur auf Wahrnehmung von Farbenveränderungen beziehen, so können sie, wie ich mich durch vergleichende Versuche mit chromsauren Salzen überzeugt habe, eben so gut für Chrom sprechen. Zersetzt man z. B. chromsaures Bleioxyd durch kochende Salzsäure unter Zusatz von Oxalsäure, so entsteht eine dunkelblaue Flüssigkeit, wie diess mit dem vanadinsauren Bleioxyd der Fall ist. Der Hauptcharakter der Vanadinsäure ist, wie bekannt, mit Ammoniak ein in Salmiak unlösliches Salz zu bilden, welches aus dem zu meinen Versuchen verwandten Serpentin darzustellen, mir aber nie gelungen ist.

Ich glaube demnach mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass in den von mir untersuchten beiden Serpentinsorten, nämlich im grünen und im schwarzen, Chrom in nicht unbedeutender Menge vorhanden ist, so dass man diesem Körper wohl die Färbung des Serpentins zuschreiben kann, ohne jedoch die Möglichkeit bestreiten zu wollen, dass in anderen Sorten wohl Vanadin vorkommen mag. Bei der grossen Aehnlichkeit zwischen den meisten Verbindungen beider Metalle möchte es indess wohl nicht leicht sein, geringe Spuren von Vanadin in Chromverbindungen mit Sicherheit nachzuweisen *).

*) Ich erhielt bei Behandlung von schwarzgrünem Serpentin nach der von Hrn. Prof. Ficinus angegebenen Weise eine kleine Menge eines Salzes, das vor dem Löthrohre die Reaction des Vanadins zeigte, namentlich mit Borax eine grüne Perle gab, welche bei anhaltendem Erhitzen in der äussern Flamme gelb wurde. Erdmann.

LXV.

Mittel, dem Stärkemehl, ohne Anwendung des Röstens oder von Säuren, die Eigenschaft mitzutheilen, sich in Wasser von 70° aufzulösen und diese Auflöslichkeit ein Jahr hindurch oder länger zu bewahren.

Von

JACQUELAIN.

Man bereitet bei 60° eine Auflösung von Diastase mit 300 Gr. reinen Wassers und 80 Gr. gekeimter Gerste. Die filtrirte Auflösung, welche 200 Gr. wiegt, wird darauf in zwei gleiche Portionen getheilt, von welchen die eine dazu bestimmt ist, 125 Gr. des an der Luft getrockneten Stärkemehls einzuweichen, die andere eben so mit 125 Gr. Stärkemehl versetzt wird, welches vorher bei 100° getrocknet worden ist, um so die Aufsaugung der Flüssigkeit durch die Stärke zu erleichtern.

Eine Stunde nach dieser Behandlung legt man jede Portion auf eine Gipsplatte, um abzutröpfeln, und beendigt darauf die Austrocknung in einer Platinschale, die vermittelst eines Wasserbades bei + 40° erhalten wird.

Es ist klar, dass, indem ich die angefeuchtete Stärke auf Gips legte, ich das Ablaufen der überschüssigen Flüssigkeit habe beschleunigen und so die bei Berührung mit der Luft so schnelle Zersetzung der Diastase habe verhindern wollen. Wenn diese Operationen beendigt sind, so hat man bewirkt, einestheils, dass die mit Diastase imprägnirte Stärke die Eigenschaft erhalten hat, sich in Wasser bei einer Temperatur von 70° aufzulösen, und anderntheils, dass dieselbe Stärke diese Auflöslichkeit lange Zeit hindurch beizubehalten im Stande ist.

5 Gr. nämlich beider auf die angegebene Art behandelter Portionen Stärkemehl geben mit 30 Gr. Wasser eine vollkommene und sehr dünnflüssige Auflösung, sobald die Temperatur auf 70° gestiegen ist.

Die Resultate waren ganz dieselben, wenn man, anstatt wie vorher zu verfahren, 5 Gr. Stärkemehl in 30 Gr. Wasser von 60° hineinfallen lässt.

Diese Versuche wurden am 25. März 1841 angestellt und mit gleichem Erfolge in derselben Jahreszeit des Jahres 1842 wiederholt; auch dann, wenn man die so behandelte, aber nur in mit einfachem Papier bedeckten Gefässen aufbewahrte Stärke anwandte, erhielt man immer eine völlige Auflösung derselben in Wasser. Im Jahre 1843 war diess Stärkemehl nicht mehr auflöslich in Wasser von 70°.

Aus diesen Thatsachen folgt also offenbar, dass die Diastase, welche eine im isolirten Zustande so unbeständige Substanz ist, nichtsdestoweniger, von der Stärke aufgenommen, sich eine Zeit lang unverändert von der Temperatur und atmosphärischen Feuchtigkeit erhalten kann.

LXVI.

Bereitung des Paracyans.

Von

T. SPENCER.

Die Methode, nach welcher der Verf. vorschlägt, das Paracyan zu bereiten, besteht darin, dass man Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur auflöst, und sodann einen Strom von Chlorgas in die Auflösung hineinleitet, bis dieselbe gänzlich gesättigt ist, welches sich durch ein Aufbrausen an der Oberfläche der Flüssigkeit kund giebt. Während das Chlorgas absorbirt wird, erhöht sich die Temperatur ziemlich schnell, bis sie 180° bis 190° F. erreicht hat, und wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, sieht man aus derselben dicke weisse Dämpfe sich entwickeln, welche deutliche Zeichen liefern von Ammoniak und Cyan. Jetzt wird die Flüssigkeit dunkel und trübe, und ein schwarzes Präcipitat sieht man auf dem Boden des Gefässes sich ansammeln. Wenn man dasselbe einige Stunden stehen lässt, so wird man finden, dass sich ein reichlicher Niederschlag abgesetzt hat, während die Auflösung eine scharlachrothe Farbe angenommen hat. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Präcipitat auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Die letzte Operation darf nicht öfter, als nothwendig ist, wiederholt werden, da das so gebildete Paracyan ein wenig in Wasser

auflöslich ist. Diess ist die einzige Eigenschaft, welche es nicht gemein zu haben scheint mit derselben Substanz, wenn sie auf trocknem Wege im Tiegel bereitet worden ist, auf welche letztere Weise, wie der Verf. vermuthet, diese Substanz compacter erhalten wird, als auf nassem Wege. Das Cyankalium, welches angewandt wurde, war nach der von Liebig vorgeschlagenen Methode dargestellt worden. Wenn die Auflösung ein oder zwei Volumina des Chlorgases absorbirt hat, so nimmt dieselbe eine schöne rothe Farbe an, welche allmählig trübe scharlachroth wird. Man kann auch noch Chlor durch die abgegossene Flüssigkeit leiten und so eine neue Portion Paracyan erhalten. Es wurden auch Versuche mit Brom und Jod angestellt, und man fand, dass durch die Vereinigung dieser Substanzen mit dem Cyankalium auf dieselbe Art wie bei Anwendung des Chlors sich Paracyan bildet.

LXVII.

Kurze Notizen.

Vom

Prof. JUCH in Schweinfurt.

(Fortsetzung von Heft 5. S. 320.)

Alaun von Eisen zu befreien. Man setzt zu der Lösung eines eisenhaltigen Alauns eine kleine Menge aufgelöste Schwefelleber, bis keine dunkle Färbung und Niederschlag entsteht, und giesst nach ruhigem Stehen die gereinigte Lösung vom Bodensatz ab.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, von Liebig, Poggendorff und Wöhler. II. Bd. 4. Lfg. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1843.

Versuch einer chemischen Statik der organischen Wesen, von

J. Dumas. Aus dem Französischen v. C. Vieweg. Leipzig, bei Wöller. 1844.

Applied Chemistry in Manufactures, Arts and domestic economy, edited by E. A. Parnell. London, Taylor and Walton.

Die Pharmacie als Wissenschaft etc. Von C. A. Wild. I. Theil: Analytische Chemie. Frankfurt a. M., bei Brönner. 1843.

Ueber das academische Studium der Naturwissenschaften, vorzüglich das der Chemie. Ein Beitrag zu zeitgemässen Betrachtungen über Veränderungen im academischen Unterrichte (mit Bezugnahme auf die Schrift des Prof. Liebig, über das Studium der Naturwissenschaften u. üb. den Zustand der Chemie in Preussen). Von Dr. F. L. Hünefeld, Prof. in Greifswald. Greifswald, in Comm. b. Bamberg. 1843.

Ueber das Licht, von Ludwig Moser. Vortrag etc. Königsberg, bei H. L. Voigt. 1843.

Grundzüge der Experimentalphysik, mit Rücksicht auf Chemie und Pharmacie, zum Gebrauche bei Vorlesungen u. zum Selbstunterrichte Von Dr. H. Buff, Professor in Giessen. Mit zahlreichen Holzschnitten etc. 1. Lfg. Heidelberg, bei C. F. Winter. (Vollständig in 3. Lfgen.)

Die Brennstoffe und ihre Anwendung, oder: Eigenschaften, Zusammensetzung, Gewinnung und Bereitung der verschiedenen Brennstoffe etc. Ein populäres Handbuch etc. Nach den besten Hülfsmitteln bearbeitet von Carl Fritzsche. Neustadt a. d. Orla, bei J. K. G. Wagner. 1843. 8.

Die technische Chemie. Grundriss f. Lehranstalten und Freunde der Naturwissenschaft u.s.w., von J. F. Roloff, Lehrer an der Realschule zu Neustrelitz. I. Theil.: Die anorganische Chemie. Neustrelitz, bei G. F. Spalding. Leipzig, bei Fr. Fleischer in Commission. 1844.

Beiträge zur physiologischen u. pathologischen Chemie u. Mikroskopie etc. Von Dr. Franz Simon. I. Bd. 3. Liefg. Berlin, bei Hirschwald. 1843.

Two processes for Silicon, by Dr. Samuel Brown. Edinburgh, Adam and Charles Black, North Bridge. 1843. 8. 68 s.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1 8 4 3.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XXVIII—XXX.

A.

---

*) Nw. bedeutet Literarische Nachweisungen.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

W.

X.

Y.

Z.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.









